



TRANSPORT IONIQUE DANS LES ARGILES. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE ET DES EFFETS D'INTERFACE. APPLICATION AUX ARGILITES DU SITE DE BURE (MEUSE/HAUTE MARNE)

Philippe Leroy

► To cite this version:

Philippe Leroy. TRANSPORT IONIQUE DANS LES ARGILES. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE ET DES EFFETS D'INTERFACE. APPLICATION AUX ARGILITES DU SITE DE BURE (MEUSE/HAUTE MARNE). Géophysique [physics.geo-ph]. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2005. Français. NNT : . tel-00087293

HAL Id: tel-00087293

<https://theses.hal.science/tel-00087293>

Submitted on 21 Jul 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PAUL CEZANNE
Faculté de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III

N° attribué par la bibliothèque : 2005AIX30067

**TRANSPORT IONIQUE DANS LES ARGILES. INFLUENCE DE
LA MICROSTRUCTURE ET DES EFFETS D'INTERFACE.
APPLICATION AUX ARGILITES DU SITE DE BURE
(MEUSE/HAUTE MARNE)**

THESE

pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences
d'Aix-Marseille III**

Discipline : Géosciences de l'environnement

présentée et soutenue publiquement par

Philippe LEROY

le 14 décembre 2005, dans l'amphithéâtre du CEREGE à Aix-en-Provence

Directeur de thèse :
André REVIL

Ecole Doctorale
Sciences de l'Environnement

JURY

M. Dominique Gibert	Pr., Université de Rennes I	Rapporteur
M. Benjamin Loret	Pr., Institut National Polytechnique de Grenoble	Rapporteur
M. Daniel Coelho	Ingénieur, ANDRA Chatenay-Malabry	Examineur
M. Philippe Cosenza	M.C., Université Paris VI	Examineur
M. Joël Lancelot	Pr., CUFR Nîmes	Examineur
M. André Revil	CR1, CEREGE, Université Paul Cézanne	Directeur de thèse
M. Scott Altmann	Ingénieur, ANDRA Chatenay-Malabry	Invité

"Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin."

Erwin Chargaff

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier comme il se doit mon directeur de thèse André Revil, chercheur au CEREGE. C'est grâce à lui que ma thèse a été réalisée. Ses idées, sa motivation, ainsi que sa grande curiosité et culture scientifique m'ont été très bénéfiques. Il m'a apporté beaucoup de connaissances et a su me faire connaître dans la communauté scientifique nationale et internationale.

J'exprime ma gratitude envers Joël Lancelot, professeur au CUFR de Nîmes, sans qui le financement de la thèse n'aurait pas eu lieu. Monsieur Lancelot nous a accordé toute sa confiance en nous soutenant financièrement par l'intermédiaire du GdR Forpro.

Je remercie également toutes les personnalités qui ont bien voulu participer à mon Jury. J'exprime ma reconnaissance envers Messieurs Dominique Gibert et Benjamin Loret, respectivement professeur à l'Université de Rennes I et à l'Institut National Polytechnique de Grenoble. Ils m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Monsieur Philippe Cosenza, maître de conférences à l'Université Paris VI pour avoir été mon examinateur.

Je remercie aussi l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADioactifs) pour avoir financé mes travaux de recherche. Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs Scott Altmann et Daniel Coelho pour leurs conseils très avisés et pour leur soutien. J'ai beaucoup apprécié les discussions très riches avec mon encadrant ANDRA, Daniel Coelho. Celui-ci a su faire preuve de beaucoup de patience afin de répondre à toutes mes questions.

Un grand merci aussi à Bruno Hamelin, directeur du CEREGE, pour son soutien et pour son intérêt pour la thèse. J'exprime ma reconnaissance envers Maria Zamora, professeur à l'IPGP de Paris, pour m'avoir fourni certains échantillons d'argilite et pour ses précieux conseils. Je remercie également Thierry Melkior, ingénieur-chercheur au CEA de Grenoble pour ses recommandations avisées concernant les manipulations expérimentales. J'exprime ma gratitude envers Pierre Henry, directeur de recherche au CEREGE/Collège de France pour les échanges scientifiques très fructueux que nous avons eu.

Je remercie chaleureusement mes charmantes collègues de bureau : Agnès, Barbara et Véronique. Elles m'ont apporté beaucoup de bonne humeur et ont toujours su répondre présent à mes appels à l'aide. Je n'oublie pas les hommes avec notamment Ludovic qui a

toujours les mots qu'il faut pour détendre, Alexandre et Fan pour les parties de ping-pong endiablées.

Je rends hommage aussi à Annie-Claude Agnese, Marie-Madeleine Nehlil du CEREGE ainsi qu'à Sophie Gauthier et Martine Klajman de l'ANDRA qui ont assuré brillamment le fonctionnement administratif de ma thèse.

Un grand merci à mes amis du CEREGE pour avoir su me rendre la vie plus agréable. Merci à Agnès pour m'avoir notamment coaché pour la fin de ma thèse. Merci aussi à Stéphane et à Pierre pour leur aide. Je remercie également tous les thésards du CEREGE pour l'ambiance conviviale qu'ils ont su créer. Je voudrais aussi remercier chaleureusement les membres du LCAE (Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement) dont Messieurs Gilbert Mille, Michel Guiliano, Pierre Doumenq et Madame Marie Maillet. J'ai une pensée toute particulière pour Mademoiselle Laure Malleret qui m'a écouté, conseillé et soutenu tout au long de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier le personnel permanent du CEREGE dont : Bernard pour sa bonne humeur et sa passion du ping-pong, Christine pour son écoute et ses services, Brigitte pour son aide bibliothécaire précieuse, et Jean-Jacques pour ses compétences dans les logiciels de dessin.

Je souhaite enfin vivement remercier mes parents qui m'ont toujours beaucoup soutenu et aidé.

Résumé

L'excès de charges négatif à la surface des minéraux argileux ainsi que leur très grande surface spécifique confèrent aux milieux riches en argile des propriétés de transport très favorables pour le stockage des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue. Le principal mécanisme de migration des radionucléides correspond à leur diffusion au sein de la formation argileuse en raison de la très faible conductivité hydraulique du milieu. L'objectif de cette thèse a été de réaliser et de valider par des expériences en laboratoire un modèle de transport mécanistique incluant explicitement les propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution pour des milieux argileux compacts. Nous avons donc réalisé un modèle de transport macroscopique en s'affranchissant de l'hypothèse d'une couche diffuse fine à l'interface minéral/solution. Nous avons aussi développé et validé un modèle de triple couche électrique basé sur des considérations cristallographiques et distinguant les sites de surface silanols, aluminols et $>\text{Si}-\text{O}-\text{Al}<$. Les prédictions du modèle de transport sont en accord avec les valeurs des diffusivités ioniques et hydrauliques déterminées grâce aux mesures des champs électriques liés aux perturbations salines (potentiel de membrane) et hydriques (potentiel d'électrofiltration). La diffusivité du sel augmente en fonction de la force ionique du milieu car elle dépend des variations du potentiel de membrane. Nous avons également réussi à prédire les valeurs des coefficients de diffusion effectifs des traceurs ioniques monovalents en fonction du degré de compaction de la bentonite MX-80 et de la force ionique du milieu.

Abstract

Negative charge excess at the surface of clay minerals coupled with their high specific surface area implies that clay-rich media have transport properties very favourable to radioactive waste storage. Given their low hydraulic conductivity, diffusion is the main transport mechanism in these media. The goal of this research was to experimentally realize and validate a mechanistic model of transport in compact clay-rich media including a triple layer model. We have developed a transport model without the thin diffuse layer assumption. Our triple layer model is based on a crystallographic consideration and a complexation model including silanols, aluminols, and $>\text{Si}-\text{O}-\text{Al}<$ sites. We have successfully used the predictions of this mechanistic model with hydraulic and ionic diffusivities. This was determined by measuring the relaxation of the electrical fields associated with the hydraulic (streaming potential) and ionic (membrane potential) disturbances. The diffusivity of salt increases with ionic strength because the diffusion of the salt depends on the variation of the membrane potential. We have successfully predicted the values for the effective diffusion coefficients of some monovalent ionic tracers such as ^{22}Na and ^{36}Cl at different dry densities and ionic strengths.

Table des Matières

INTRODUCTION.....	1
 1. LE STOCKAGE DANS LA FORMATION DU CALLOVO-OXFORDIEN	5
1.1 INTRODUCTION.....	5
1.2 LA FORMATION GEOLOGIQUE	6
1.2.1 <i>Les formations encaissantes</i>	6
1.2.2 <i>Le Callovo-Oxfordien</i>	7
1.3 LES OUVRAGES DU STOCKAGE.....	12
1.3.1 <i>Architecture du stockage</i>	12
1.3.2 <i>Les différents déchets</i>	13
1.3.3 <i>Les alvéoles de stockage</i>	13
1.3.4 <i>Les bentonites</i>	14
1.3.5 <i>Les bétons</i>	15
1.4 LES MODELES DE TRANSFERT DES COLIS A L'EXUTOIRE	16
1.4.1 <i>Les modèles de comportement</i>	16
1.4.2 <i>Les éléments chimiques dangereux</i>	18
1.5 CONCLUSION	19
 2. LA DIFFUSION DANS LES MILIEUX POREUX CHARGES ET SATURES	21
2.1 INTRODUCTION.....	21
2.2 ROLE DE L'INTERFACE MINERAL/SOLUTION SUR LA DIFFUSION DES IONS	22
2.2.1 <i>Les potentiels de diffusion</i>	22
2.2.2 <i>La triple couche électrique</i>	23
2.3 LES MODELES DE DIFFUSION.....	25
2.3.1 <i>Généralités sur les modèles de transport</i>	25
2.3.2 <i>Les modèles de diffusion basés sur la première et la seconde loi de Fick</i>	27
2.3.3 <i>Expérimentations</i>	32
2.4 LES MODELES D'ELECTRODIFFUSION.....	36
2.4.1 <i>Introduction</i>	36
2.4.2 <i>Détermination des potentiels de diffusion</i>	36
2.4.3 <i>Le coefficient d'électrodiffusion effectif du sel</i>	41
2.5 CONCLUSION	44

3. MODELE DE TRIPLE COUCHE ELECTRIQUE	47
3.1 INTRODUCTION.....	47
3.2 PROPRIETES DE SURFACE DES MINERAUX ARGILEUX	47
3.3 MODELISATION DE L'INTERFACE MINERAL/SOLUTION	50
3.3.1 <i>Le modèle de Helmholtz</i>	50
3.3.2 <i>Les modèles de double couche électrique</i>	50
3.3.3 <i>Le modèle de triple couche électrique</i>	51
3.4 PRESENTATION DE L'ARTICLE "A TRIPLE-LAYER MODEL OF THE SURFACE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CLAY MINERALS", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 2004.	54
3.4.1 <i>Introduction</i>	54
3.4.2 <i>Conclusions et perspectives</i>	66
4. FORMULATION D'UN MODELE D'EQUATIONS CONSTITUTIVES	69
4.1 INTRODUCTION.....	69
4.2 PRESENTATION DES PHENOMENES DE TRANSPORT.....	69
4.3 LES MODELES DE TRANSPORT.....	71
4.4 PRESENTATION DE L'ARTICLE "CONSTITUTIVE EQUATIONS FOR IONIC TRANSPORT IN POROUS SHALES", JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, 2004	73
4.4.1 <i>Introduction</i>	73
4.4.2 <i>Conclusions et perspectives</i>	93
5. DIFFUSIVITES HYDRAULIQUES ET IONIQUES DANS LES ARGILITES DU CALLOVO-OXFORDIEN	95
5.1 INTRODUCTION.....	95
5.2 LE POTENTIEL DE MEMBRANE	96
5.3 LE POTENTIEL D'ELECTROFILTRATION	99
5.3.1 <i>Présentation du phénomène de transport</i>	99
5.3.2 <i>Le coefficient de couplage électrocinétique</i>	102
5.4 PRESENTATION DE L'ARTICLE "CHARACTERIZATION OF TRANSPORT PROPERTIES OF ARGILLACEOUS SEDIMENTS : APPLICATION TO THE CALLOVO-OXFORDIAN ARGILLITE", JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, 2005	105
5.4.1 <i>Introduction</i>	105
5.4.2 <i>Conclusions et perspectives</i>	124

6. ETUDE DE LA DIFFUSION DANS UNE BENTONITE.....	127
6.1 INTRODUCTION.....	127
6.2 LA DIFFUSION DU SEL	128
6.3 LA DIFFUSION DE TRACEURS IONIQUES.....	132
6.4 PRESENTATION DE L'ARTICLE "DIFFUSION OF IONIC SPECIES IN BENTONITE", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 2005.....	138
6.4.1 <i>Introduction</i>	138
6.4.2 <i>Conclusions et perspectives</i>	148
7. DISSOLUTION-RECRISTALLISATION SOUS CONTRAINTE	149
7.1 PRESENTATION DE L'ARTICLE "COMPACTIONAL RESPONSE OF QUARTZ SANDS BY PRESSURE SOLUTION USING A COLE-COLE DISTRIBUTION OF RELAXATION TIMES", SOUMIS A JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, 2005	149
7.1.1 <i>Introduction</i>	149
7.1.2 <i>Conclusions et perspectives</i>	173
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	175
ANNEXE 1 LA COUCHE DIFFUSE	181
A.1 MODELE DE GOUY-CHAPMAN.....	181
ANNEXE 2 LES EQUATIONS CONSTITUTIVES DANS UN MILIEU NON CHARGE	187
A.2 MODELE DE TRANSPORT DANS UN MILIEU POREUX NON CHARGE	187
BIBLIOGRAPHIE	193

Introduction

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) a préparé pour le gouvernement français, dans le cadre de l'axe 2 de la loi Bataille (30 décembre 1991), un dossier sur l'étude des possibilités de stockage des déchets radioactifs de Haute Activité et à Vie Longue (HAVL) en formation géologique profonde. Ce dossier concerne la faisabilité d'un stockage dans la formation géologique des argilites du Callovo-Oxfordien située sur le site de Bure (Meuse/Haute Marne). Il vise à attester de l'existence de solutions simples et robustes pour la réalisation d'une telle opération, en vue de contribuer au débat sur les orientations à définir en matière de gestion des déchets radioactifs. L'étude des propriétés de confinement du stockage vis-à-vis des déchets radioactifs et des toxiques chimiques se déroule à très long terme, sur une échelle de plusieurs milliers d'années. Les travaux de l'ANDRA visent notamment à évaluer le transfert des radionucléides des colis jusqu'à l'homme sur une période de un million d'années, suivant des calculs de sûreté.

Le Callovo-Oxfordien est une couche argileuse s'étendant sur tout le bassin parisien, et située, sur le site de Bure, entre 420 et 550 mètres de profondeur. Le phénomène de transport dominant dans cette couche est la diffusion des espèces ioniques due à leur gradient de concentration (Rosanne et al., 2003a), car les gradients de charge hydraulique entre le Callovo-Oxfordien et les formation encaissantes sont faibles (ANDRA, 2005d). Les argilites possèdent en outre une très faible perméabilité intrinsèque (de valeur inférieure à 10^{-18} m²; Escoffier et al., 2000; Gasc-Barbier et al., 2004). Elles contiennent notamment des phyllosilicates gonflants, les smectites. Les smectites ont des propriétés de sorption importantes car elles ont de grandes surfaces spécifiques (de valeur comprise entre 400 et 1000 m² g⁻¹; Bourg et al., 2003) et possèdent généralement un excès de charges négatif à leur surface. L'interface minéral/solution des minéraux argileux peut être représentée par un modèle de double ou triple couche électrique (Avena et De Pauli, 1996; Revil et Leroy, 2001). Lorsque les argilites sont sollicitées par des perturbations hydriques ou chimiques, elles développent un gradient de potentiel électrique macroscopique, donc un champ électrique

macroscopique. La mesure du champ électrique est une méthode non-intrusive permettant de retrouver les propriétés de transport du milieu à partir de la connaissance de ses propriétés intrinsèques comme la porosité ou la capacité d'échange cationique.

Le coefficient de diffusion effectif d'un ion est un paramètre très important pour caractériser sa migration dans le milieu considéré sous l'action du gradient de son potentiel chimique. De nombreux chercheurs (Eriksen et Jacobsson, 1984; Muurinen et al., 1989; Choi et Oscarson, 1996; Molera et al., 2003 ; Melkior et al., 2004) utilisent des modèles de transport phénoménologiques pour estimer ces coefficients de diffusion. Ces chercheurs utilisent des paramètres empiriques pour expliquer, par exemple, pourquoi le coefficient de diffusion effectif des traceurs cationiques est supérieur à celui des traceurs anioniques. Ces modèles de transport macroscopiques ne sont pas mécanistiques et ne peuvent décrire explicitement l'influence des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution sur la diffusion des ions. De plus, ils ne tiennent pas compte du couplage existant entre les forces thermodynamiques (les perturbations, comme un gradient de salinité, de pression hydrostatique, ou de température) et les flux résultants. Les phénomènes de couplage sont, en grande partie, dus à l'excès de charges à la surface des minéraux argileux. Ces phénomènes ont une grande influence sur la migration des ions. Par exemple, un gradient de salinité dans l'argilite est à la fois responsable d'un flux du soluté, mais aussi d'un flux du solvant d'origine osmotique.

Certains auteurs comme Yeung et Mitchell (1993) ont établi un modèle de transport macroscopique basé sur les lois de la thermodynamique linéaire irréversible (Onsager, 1931a,b; De Groot et Mazur, 1962). La thermodynamique linéaire irréversible suppose que le milieu argileux est dans un état thermodynamique proche de l'état d'équilibre. Le modèle de Yeung et Mitchell (1993) n'incorpore pas explicitement l'influence des phénomènes électrochimiques existant à l'interface minéral/solution sur les propriétés de transport macroscopiques des milieux argileux. Revil (1999a) a réalisé un modèle de transport mécanistique dans les milieux poreux. Ce modèle de transport a été développé à partir des équations locales de Nernst-Planck généralisées. Il incorpore l'influence du potentiel de membrane dû à la double (ou triple) couche électrique sur le coefficient de diffusion effectif des ions dans un milieu poreux. Cependant, le modèle de Revil (1999a) considère une double couche électrique fine à l'interface minéral/solution et n'inclut pas l'influence du gradient de pression hydrostatique sur les propriétés de transport du milieu. Les argilites du Callovo-

Oxfordien, très compactées, ont des pores connectés de taille très faible (inférieure à 50 nm) et comparable à l'épaisseur de la double couche électrique (Sammartino et al., 2001; ANDRA, 2005b). Revil et Leroy (2004) ont élaboré à cet effet un modèle de transport mécanistique supposant une taille des pores comparable à la taille de la double couche électrique, et unifiant l'ensemble des phénomènes de transport dans un milieu poreux argileux. Ce modèle de transport a été établi dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, en moyennant les équations locales de Nernst-Planck et de Stokes à l'échelle du volume élémentaire représentatif. Les équations constitutives obtenues sont associées avec les concentrations ioniques dans le milieu poreux qui satisfont aux conditions d'équilibre de Donnan entre l'eau porale du milieu argileux et celle d'un réservoir fictif. La matrice de couplage, dépendant des propriétés intrinsèques du milieu et reliant les forces et les flux thermodynamiques, ne dépend, dans les conditions isothermes, que de quatre paramètres clés indépendants et d'un paramètre évalué par le modèle de triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004). Les quatre paramètres caractérisent les propriétés texturales et physico-chimiques du milieu poreux et sont la porosité, le facteur de cimentation, la capacité d'échange cationique, et une taille caractéristique des pores.

Le principal objectif de cette thèse est de développer, d'utiliser et de valider un modèle de transport afin de prédire les paramètres relatifs à la migration des ions lorsque l'argilite du Callovo-Oxfordien ou la bentonite MX-80 sont soumises à un gradient de potentiel chimique de une ou plusieurs espèces ioniques. Dans le cadre de ma thèse, j'ai travaillé sur cinq aspects regroupés en cinq chapitres amenant à une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

Le premier chapitre concerne l'échelle microscopique et plus précisément la modélisation de l'interface minéral/solution des argiles. Pour cela, nous avons utilisé le modèle électrochimique appelé modèle de triple couche électrique. Les équations de spéciation entre les sites de surface et les ions de l'eau porale que nous avons développé permettent de mieux caractériser les propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution de la kaolinite, l'illite, ou la smectite. Le modèle d'interface minéral/solution que nous avons réalisé, dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, permet de calculer la concentration des cations adsorbés dans la monocouche compacte de Stern et la concentration des cations mobiles adsorbés dans la couche diffuse.

Le deuxième chapitre est consacré à l'établissement du modèle de transport macroscopique à partir des équations locales dans le cas d'un milieu poreux argileux saturé et

contenant un électrolyte binaire symétrique et dilué. Ce modèle de transport dépend directement des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution. Notre modèle de transport est utilisé pour caractériser des phénomènes de transport comme l'ultrafiltration ou l'électrodifusion lorsque le milieu est perturbé respectivement par un gradient de pression hydrostatique ou par un gradient de salinité.

La partie expérimentale de ma thèse est développée dans le troisième chapitre. Elle concerne les mesures en régime transitoire et stationnaire de la différence de potentiel électrique due à l'application d'un gradient de pression hydrostatique ou d'un gradient de salinité aux bornes d'échantillons cylindriques d'argilites du Callovo-Oxfordien (forage EST-205). Le modèle de transport établi dans le chapitre précédent a été modifié afin de séparer les termes convectifs et non-convectifs et a été associé avec les équations de conservation tirées de la théorie de la poroélasticité. Il permet d'évaluer de façon très simple les diffusivités hydrauliques et ioniques liées aux perturbations hydriques ou salines à partir de la mesure du champ électrique associé.

Le quatrième chapitre est axé sur la modélisation de la diffusion des ions en régime permanent dans des bentonites sodiques. Nous avons modélisé le coefficient de diffusion effectif du sel dans un champ de concentration (suivant la force ionique du milieu poreux argileux) et comparé les prédictions du modèle aux mesures de Malusis et Shackelford (2002a). Puis, nous avons calculé le coefficient de diffusion effectif de traceurs anioniques (chlore 36) et cationiques (sodium 22) dans la bentonite MX-80 en fonction du niveau de compaction du milieu et de la force ionique de l'eau porale. Les déterminations du modèle ont été comparées aux mesures de Muurinen et al., (1989) et Molera et al. (2003).

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à la modélisation d'un phénomène de comportement mécanique susceptible de jouer un rôle important dans la déformation à long terme (sur une échelle de temps de plusieurs milliers d'années) des argilites : le fluage par dissolution-recristallisation sous contrainte.

Chapitre 1

Le stockage dans la formation du Callovo-Oxfordien

1.1 Introduction

Le développement du laboratoire souterrain de Bure a pour but l'étude de la faisabilité du stockage des déchets HAVL en formation géologique profonde, dans la couche argileuse du Callovo-Oxfordien. L'appellation officielle du laboratoire souterrain de Bure est : laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne. Le stockage, c'est à dire la gestion à long terme des déchets radioactifs, a pour objectif de protéger l'homme et son environnement contre toute émission ou dissémination de matières radioactives, pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité. Ce laps de temps peut correspondre à plusieurs milliers d'années. Le stockage proprement dit comprend des alvéoles de stockage qui contiennent des colis de déchets mais aussi des barrières ouvragées qui participent au confinement. Les barrières ouvragées sont constituées principalement de béton et d'argile gonflante. Dans ce chapitre, nous détaillerons les spécificités du stockage, plus particulièrement les propriétés minéralogiques et texturales du Callovo-Oxfordien et de la bentonite MX-80, et nous présenterons brièvement la démarche de l'ANDRA pour les calculs de sûreté.

1.2 La formation géologique

La formation géologique choisie pour la construction du laboratoire souterrain est située sur le site de Bure (Meuse/Haute Marne), dans la bordure orientale du bassin parisien. Le milieu géologique est constitué d'une alternance de couches sédimentaires à dominante argileuse et de couches calcaires. Le Callovo-Oxfordien, situé dans la série sédimentaire, entre 420 et 550 mètres de profondeur, est la formation hôte envisagée pour l'implantation du stockage. Cette couche est placée entre l'Oxfordien et le Dogger (Fig. 1.1), et s'étend à travers l'ensemble du bassin parisien.

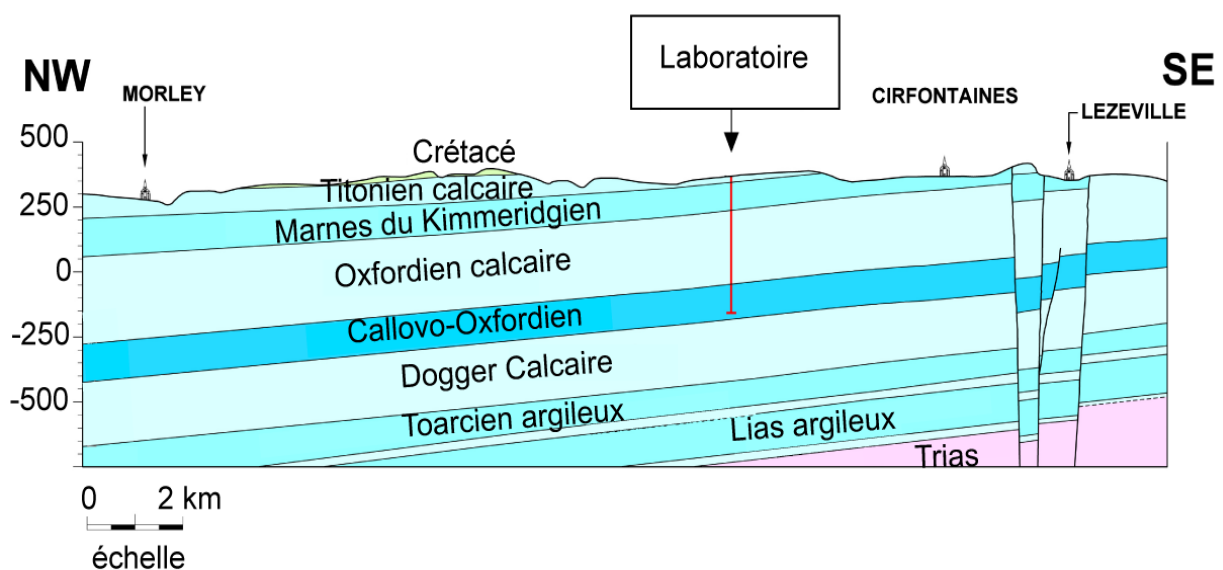


Fig. 1.1 – Représentation des différentes couches constituant la formation géologique située dans le bassin parisien aux alentours du site du laboratoire souterrain de Bure (ANDRA). Le niveau zéro est pris par rapport au niveau de la mer.

1.2.1 Les formations encaissantes

Les formations encaissantes sont des formations calcaires entourant le Callovo-Oxfordien, donc l'Oxfordien et le Dogger. L'Oxfordien est situé au-dessus du Callovo-Oxfordien. Son épaisseur au niveau du site du laboratoire souterrain est comprise entre 280 et 330 mètres (Fig. 1.1) et il possède une grande variabilité de faciès carbonatés. Le Dogger est une formation carbonatée placée sous le Callovo-Oxfordien. Son épaisseur au niveau du site de Bure est comprise entre 210 et 280 mètres et il présente des changements rapides de faciès. L'Oxfordien et le Dogger ont une minéralogie relativement similaire : une prédominance de

constituants carbonatés (85-95 %), et une faible proportion de minéraux détritiques (dont les phyllosilicates). Ces formations encaissantes possèdent des horizons poreux aquifères.

1.2.2 Le Callovo-Oxfordien

Le Callovo-Oxfordien fait environ 130 mètres d'épaisseur au site de Bure. La barrière géologique est constituée de 60 mètres de Callovo-Oxfordien entre les zones de stockage et les formations encaissantes calcaires. Cette couche argileuse est constituée de différents faciès minéralogiques très peu perméables, de perméabilité intrinsèque inférieure à 10^{-18} m² (Escoffier et al., 2000; Gasc-Barbier et al., 2004). Ces faciès minéralogiques présentent une variabilité verticale faible et très peu de variabilité latérale (ANDRA, 2005h). La perméabilité des argilites n'est pas isotrope. Elle est généralement plus faible perpendiculairement aux plans de stratification que parallèlement à ces plans (Pocachard et al., 1997). La roche sédimentaire du Callovo-Oxfordien, nommé communément argilite, est un composite poreux de phases minérales finement divisées et imbriquées.

1.2.2.1 Composition minéralogique

La roche sédimentaire du Callovo-Oxfordien, nommé communément argilite, est un composite poreux de phases minérales finement divisées et imbriquées. Le Callovo-Oxfordien peut être découpé, au site du laboratoire souterrain, en 3 zones d'après sa composition minéralogique, nommées R_{0A}, R_{0B}, et R₁ (Fig. 1.2). Cette couche est formée par les phases minérales suivantes (Sammartino et al., 2001; Fig. 1.2) :

- les argiles, entre 40 et 45 % en moyenne. Ces minéraux sont constitués par les illites (phyllosilicates non gonflants), interstratifiés illite/smectite ordonnés, interstratifiés illite/smectite désordonnés, chlorite, kaolinite. Les interstratifiés illite/smectite (phyllosilicates gonflants) sont présents en grande quantité sur toute la formation. La teneur en smectites au niveau des interstratifiés illite/smectite baisse quand la profondeur augmente. La zone R_{0A} contenant des siltites (constituées d'environ 65 % de smectites dans les interstratifiés) est située entre 422 et 459 mètres de profondeur, la zone R_{0B} présentant des argilites (environ 55 % de smectites dans les interstratifiés) est comprise entre 459 et 492 mètres, et la zone R₁ comprenant des argilites (environ 35 % de smectites dans les interstratifiés) est présente entre 492 et 554 mètres.

- les carbonates, entre 30 et 40 % en moyenne dans la zone R_{0A} , et entre 20 et 30 % en moyenne dans le reste de la formation. La calcite est le constituant majoritaire des carbonates.
- les tectosilicates entre 20 et 30 % en moyenne et composés de quartz en majorité.
- la pyrite entre 1 et 2 % en moyenne.

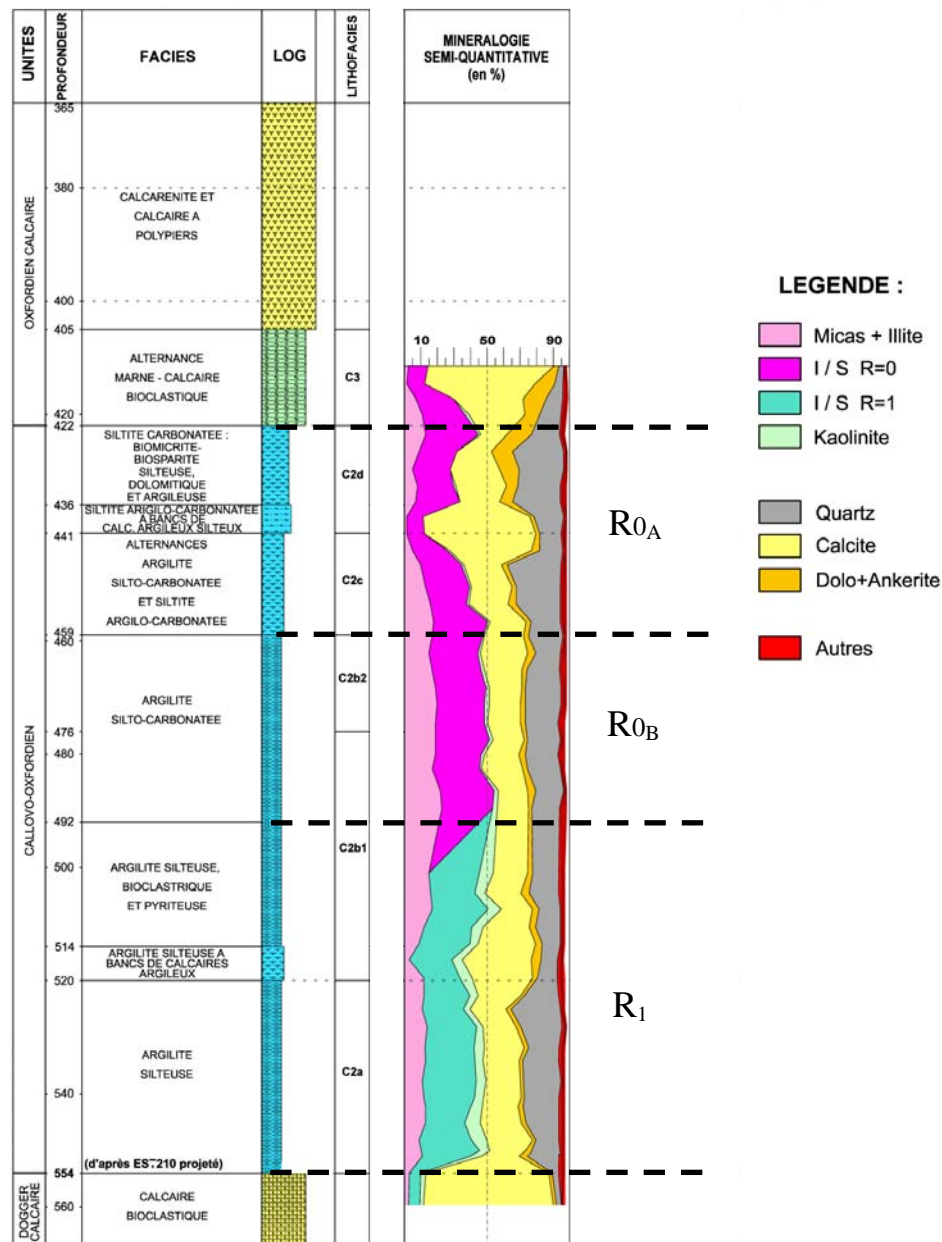


Fig. 1.2 – Variations lithologique et minéralogique verticales du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 2005a).

La masse volumique moyenne de la matrice solide de l'argilite a une valeur environ égale à 2650 kg m^{-3} (Mammar et al., 2001). La capacité de rétention des radionucléides par les argilites repose, en grande partie, sur la quantité de smectites présente dans le milieu poreux. Les smectites présentent en effet en surface une charge électrique négative permanente due aux substitutions isomorphiques dans les feuillets élémentaires (par exemple, remplacement des cations Al^{3+} par les cations Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans les sites octaédriques de la maille cristalline). Cette charge en surface négative attire les cations compensateurs hydratés de la solution porale dans l'espace séparant les feuillets (espace interfoliaire) et sur les faces latérales du minéral (les cations ne sont pas nécessairement hydratés). Ces minéraux argileux possèdent ainsi une capacité d'échange cationique (CEC) qui traduit leur capacité de rétention. La CEC représente la charge à apporter au système minéral-électrolyte sous forme de cations adsorbés pour que celui-ci arrive à l'électroneutralité. La CEC¹ des smectites est comprise entre 0,8 et 1,5 milliéquivalent (meq)² par gramme de grains pour une surface spécifique comprise entre 400 et $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Revil et al., 1998a). La surface spécifique correspond à la surface de l'interface minéral/solution divisée par la masse des grains.

1.2.2.2 La porosité

La porosité est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total de la roche. Le Callovo-Oxfordien possède une porosité totale moyenne comprise entre 16 et 19 % (Sammartino et al., 2003). La porosité des argilites peut être déterminée par la méthode de porosimétrie au mercure. Cette méthode mesure la fraction de l'espace poral accessible au mercure sous forte pression, dans un échantillon préalablement déshydraté. Elle permet de connaître la porosité piégée, c'est-à-dire la fraction des pores qui ne sont pas connectés. La méthode de porosimétrie au mercure ne permet cependant pas de mesurer le volume des pores dont la taille est inférieure à 3 nm.

D'après les mesures de porosimétrie au mercure (Sammartino et al., 2001), la porosité de l'argilite du Callovo-Oxfordien se présente principalement (Fig. 1.3) sous la forme d'une macroporosité (entre 5 et 20 % de la porosité totale en moyenne, taille des pores supérieure à 50 nanomètres), d'une mésoporosité (entre 75 et 90 % en moyenne, taille des pores comprise entre 3 et 50 nanomètres), et enfin d'une microporosité (entre 2 et 4 % en moyenne, taille des pores inférieure à 3 nanomètres). La macroporosité est associée aux minéraux détritiques

¹ La CEC est généralement déterminée par des mesures d'adsorption potentiométriques pour un pH égal à 7.

² L'équivalent (eq) correspond au nombre de charges (en Coulombs, C) contenues dans 1 mole (1 eq = 96320 C).

(quartz) et aux agrégats argileux, c'est une porosité inter-agrégats et inter-grains. La mésoporosité est une porosité intra-agrégat argileux, située entre les particules d'argile (inter-particulaire). Une grande partie de la macroporosité est une porosité piégée. Cependant, la porosité interne de la matrice argileuse, qui représente près de 90 % du volume poreux total, est généralement connectée. La microporosité est une porosité résiduelle comprenant la couche de Stern.

Cependant, le volume correspondant à l'espace interfoliaire des minéraux argileux ne peut être déterminée par la porosimétrie au mercure. La détermination du volume de l'espace interfoliaire peut s'effectuer grâce à la méthode de gravimétrie d'adsorption d'eau. Cette méthode consiste à mesurer la prise de poids d'un échantillon isolé dans un vase clos et soumis à des pressions relatives de vapeurs d'eau croissantes. L'affinité des argiles pour l'eau est quantifiée grâce à des isothermes d'adsorption. Les isothermes mesurent la quantité d'eau fixée par l'argilite en fonction de l'activité de l'eau. Le volume de l'espace interfoliaire peut aussi être déterminé en effectuant des analyses par volumétrie d'adsorption d'azote. Le volume de l'espace interfoliaire n'est pas négligeable dans les argilites (Bourg et al., 2003). Si nous prenons une argilite contenant une forte proportion de smectites et de porosité 0,20, le volume occupé par l'espace interfoliaire est de l'ordre de 24 % car le volume occupé par la phase argileuse est environ égale à 50 % du volume total de la matrice solide (Sammartino et al., 2001)³.

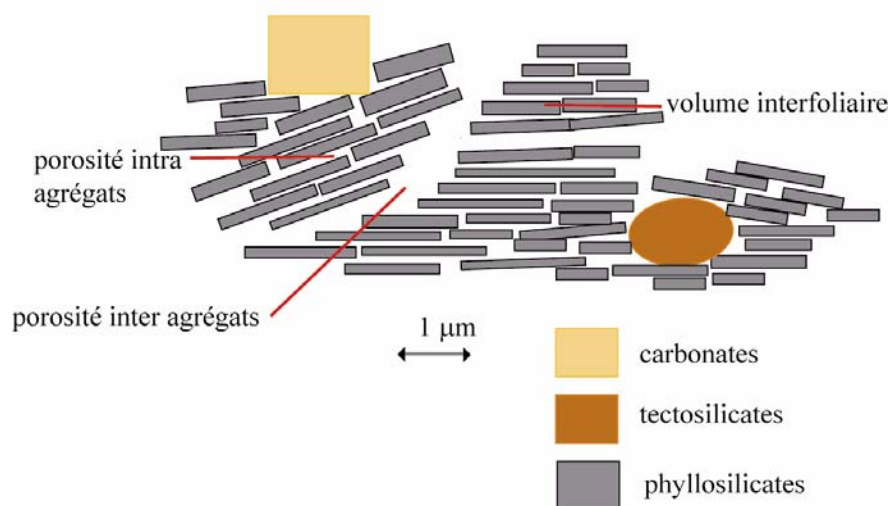


Fig. 1.3 – Représentation schématique du réseau poreux de l'argilite du Callovo-Oxfordien.

³ Le volume de l'espace interfoliaire peut occuper environ 60 % du volume des smectites. La valeur de l'épaisseur d'un feuillet de smectite est de 10 Angströms (Grim, 1968), et l'épaisseur de l'espace interfoliaire peut atteindre 25 Angströms (Muurinen, 1994).

1.2.2.3 L'eau interstitielle

La nature ainsi que les caractéristiques physico-chimiques et texturales des phases minérales déterminent la composition des eaux interstitielles (Muurinen et al., 2004). La teneur en chlorures au sein de la formation argileuse est cependant contrôlée par la teneur en chlorures dans l'eau porale des formations encaissantes. L'eau interstitielle a une grande influence sur la migration des radionucléides et des toxiques chimiques au sein de la formation argileuse.

La composition chimique de l'eau interstitielle est déduite des modélisations thermodynamiques (par exemple, celles de Motellier et al. 2003) grâce à l'identification des phases minérales qui contrôlent potentiellement la chimie de l'eau interstitielle. Ces modèles comprennent notamment les réactions de spéciation entre les sites de surface des minéraux argileux et les ions majeurs de l'eau interstitielle présentés dans le Tableau 1.1. Les constantes de stabilité des complexes de surface sont ajustées à partir des expériences de sorption.

La composition de référence pour les études de sorption est la même pour tous les échantillons du Callovo-Oxfordien car les paramètres déterminants comme les phases minérales à l'équilibre, la nature et la teneur des phases argileuses présentes, mise à part la teneur en chlorures, varient peu sur toute la série argileuse (ANDRA, 2005a). Elle est présentée dans le Tableau 1.1.

La composition de référence n'est cependant pas "figée", car elle dépend du modèle de composition. Par exemple, la composition nominale tient compte du phénomène d'exclusion anionique où la porosité accessible aux chlorures correspond à 50 % de la porosité totale. La teneur en chlorures correspond ici à une valeur moyenne sur l'ensemble de la formation argileuse. Elle peut être déterminée par pressage, en récupérant l'eau porale ne subissant pas d'interaction électrostatique.

Paramètre	Modèle de composition	
	Nominal	Alternatif
Eh (mV)	-156	-180
pH	7,0	7,3
Force ionique (mol kg ⁻¹)	0,12	0,09
Alcalinité (meq L ⁻¹)	2,5.10 ⁻³	1,4.10 ⁻³
Cl ⁻ (mol L ⁻¹)	3,0.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²
SO ₄ ²⁻ (mol L ⁻¹)	3,4.10 ⁻²	3,1.10 ⁻²
Na ⁺ (mol L ⁻¹)	3,2.10 ⁻²	2,6.10 ⁻²
K ⁺ (mol L ⁻¹)	7,1.10 ⁻³	6,2.10 ⁻³
Ca ²⁺ (mol L ⁻¹)	1,5.10 ⁻²	1,1.10 ⁻²
Mg ²⁺ (mol L ⁻¹)	1,4.10 ⁻²	1,1.10 ⁻²
Fe ²⁺ (mol L ⁻¹)	3,3.10 ⁻⁴	7,1.10 ⁻⁵
Si(aq) (mol L ⁻¹)	9,4.10 ⁻⁵	9,4.10 ⁻⁵

Tableau 1.1 – Composition de l’eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien du site de Meuse/Haute Marne. Eh : potentiel d’oxydoréduction (ANDRA, 2005a).

1.3 Les ouvrages du stockage

1.3.1 Architecture du stockage

Les zones de stockage prévues sont différenciées suivant les catégories de déchets. Les déchets de Haute Activité et à Vie Longue (HAVL) sont constitués des déchets B, C et éventuellement des combustibles usés. Les deux premières catégories proviennent du retraitement des combustibles usés par la COGEMA. Les déchets contiennent également des toxiques chimiques. Pour les déchets B, la zone de stockage couvrira environ 1,5 km², et pour les déchets C (et combustibles usés), entre 5 et 20 km². Les installations souterraines doivent avoir une faible extension verticale, donc être situées au milieu même de la formation. L’architecture du stockage comprend les modules de stockage, les puits et galeries de liaison (Fig. 1.4).

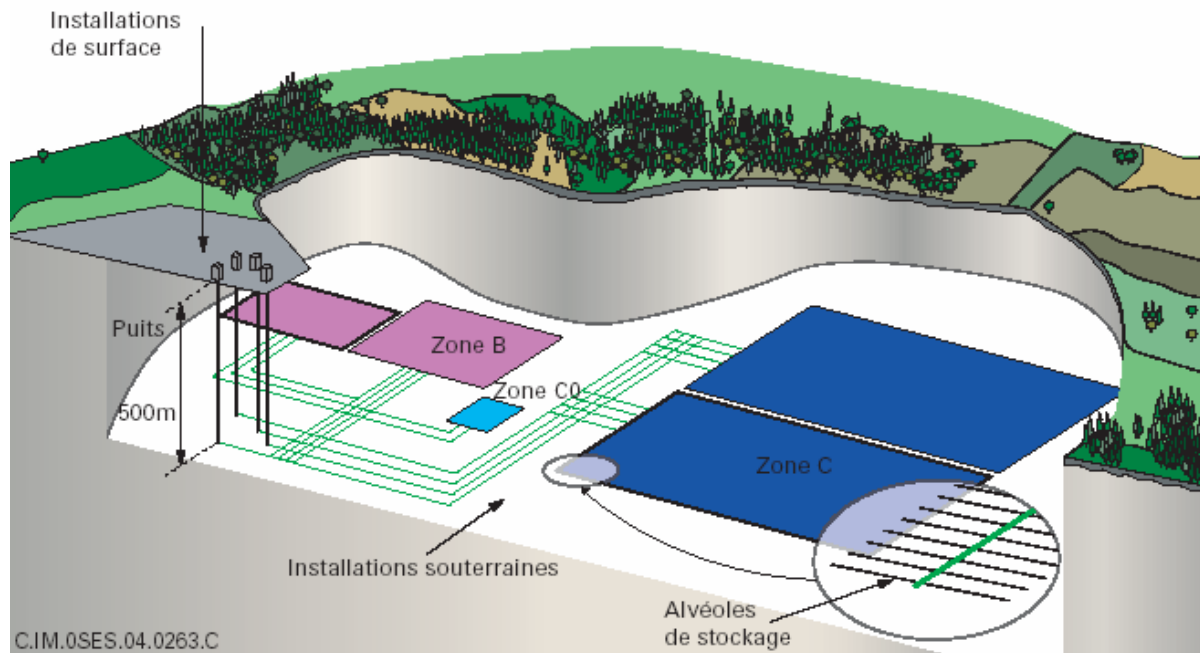


Fig. 1.4 – Schéma de principe d'une architecture de stockage : des cavité élémentaires (les alvéoles) creusées dans la roche en profondeur accueillent les colis de déchets et sont regroupés par ensembles (modules). Ces derniers sont reliés entre eux par des galeries reliées à la surface par des puits d'accès. En surface existent des installations de support (accueil des colis, conditionnement, etc...; ANDRA, 2005b).

1.3.2 Les différents déchets

Les déchets B sont des déchets de moyenne activité et à vie longue, provenant du retraitement des combustibles usés, et des centres d'études nucléaires. Ces déchets sont des métaux et des composés organiques et inorganiques. Les déchets C, de haute activité et à vie longue, sont issus du retraitement des assemblages de combustibles usés dans les usines COGEMA de la Hague et Marcoule. Tous ces déchets sont placés dans des colis puis dans des conteneurs en béton ou en acier.

1.3.3 Les alvéoles de stockage

Alvéoles de déchets B : les alvéoles de stockage des déchets B sont des tunnels sub-horizontaux d'une longueur maximale de 250 mètres et de rayon maximum 12 mètres (Fig. 1.5). Leur revêtement est en béton, assurant ainsi une grande stabilité mécanique et une grande durabilité des alvéoles. Les alvéoles de déchets B, comme les alvéoles de déchets C, sont scellés par un bouchon d'argile gonflante maintenu par un bouchon de béton.

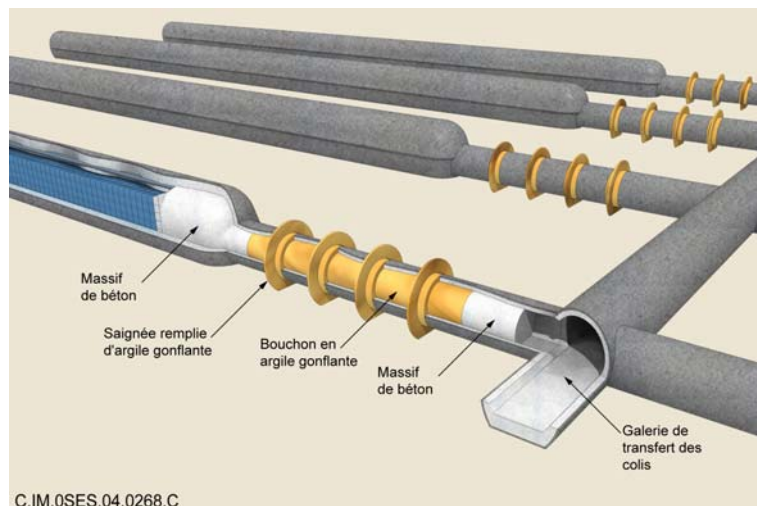


Fig. 1.5 – Schéma d'une alvéole de stockage de déchets B (ANDRA, 2005b).

Alvéoles de déchets C : les alvéoles de stockage des déchets C sont des tunnels sub-horizontaux d'une longueur maximale de 40 mètres et d'un rayon maximal de 0.7 mètres. Ils sont revêtus par un chemisage métallique.

1.3.4 Les bentonites

Les bentonites sont des matériaux argileux gonflants à base de smectite. Leur utilisation est prévue dans les alvéoles de stockage et pour le scellement des galeries et des ouvrages d'accès au stockage. La bentonite MX-80 a été choisie par l'ANDRA car elle a déjà été beaucoup étudiée et permettra de mieux comprendre les propriétés de transport de milieux argileux plus complexes, comme l'argilite du Callovo-Oxfordien. Les bentonites compactes ont une très faible conductivité hydraulique (de valeur inférieure ou égale à $10^{-12} \text{ m s}^{-1}$; D'Appolonia, 1985; Chapuis et al., 1992) et possèdent de grandes capacités de rétention car elles sont constituées principalement de smectite.

1.3.4.1 Composition minéralogique

La composition minéralogique de la bentonite MX-80 a été étudiée depuis de nombreuses années. Cette bentonite est constituée d'environ 80 % de montmorillonite (minéral argileux le plus courant dans la famille des smectites) provenant du Wyoming aux Etats-Unis. Le reste est constitué des calcites et ankérites (carbonates), des cristobalites (silicates), et des pyrites et oxydes de fer (Mueller-Vonmoos et Kahr, 1982). La surface

spécifique totale de cette roche est donc nécessairement grande car les smectites ont une surface spécifique variant entre $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, les montmorillonites possédant une valeur moyenne comprise entre 600 et $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Revil et al., 1998a). La masse volumique des grains pour une bentonite a une valeur environ égale à 2650 kg m^{-3} (Garcia-Gutiérrez et al., 2004). Elle est généralement déterminée en calculant la masse volumique sèche, c'est-à-dire en pesant l'échantillon désaturé et en mesurant le volume correspondant. Un moyen sûr de déterminer la masse volumique des grains est de calculer, par une considération cristallographique, le rapport entre la masse des composants d'un maille élémentaire et le volume correspondant (Revil et Leroy, 2004)

1.3.4.2 Propriétés texturales

La texture de la bentonite est caractéristique des matériaux argileux car elle comprend des phyllosilicates et des minéraux accessoires. Les phyllosilicates (minéraux siliceux organisés en feuillets) sont regroupés en agrégats de particules mélangés à d'autres minéraux en plus faible quantité. La porosité connectée d'une bentonite MX-80 est très élevée (de l'ordre de 80 %). La porosité totale de cette bentonite, lorsqu'elle n'est pas compactée, est en grande majorité constituée d'une mésoporosité inter-particulaire et d'une macroporosité inter-agrégats (Sauzéat et al., 2000). Dans le cas du stockage, la masse volumique sèche de la bentonite est égale à environ 1750 kg m^{-3} , et correspond à une porosité (hors interfoliaire) d'environ 34 %. La microporosité est généralement déterminée par volumétrie d'adsorption d'azote. La mésoporosité et la macroporosité sont calculés par la porosimétrie mercure.

1.3.5 Les bétons

Les bétons participent aux infrastructures du stockage et sont présents dans les revêtements et les soutènements des galeries, des alvéoles de déchets B et des puits d'accès. Ils sont aussi présents au niveau des dalles de roulement des galeries, et pour le remplissage des alvéoles de déchets B.

Les bétons ont une fonction mécanique, sur les bouchons d'alvéoles de stockage et de scellements (galeries et puits d'accès). Ils ont également une fonction chimique sur la durabilité des colis de stockage et sur le transfert des radionucléides. Les bétons possèdent une solution porale très alcaline ($10 < \text{pH} < 13,3$). La solubilité de nombreux radionucléides est ainsi limitée. Ils subissent une dégradation aqueuse au contact avec le milieu géologique.

Les matériaux cimentaires possèdent aussi des propriétés de rétention des radionucléides (Truc et al., 2000).

1.4 Les modèles de transfert des colis à l'exutoire

Les modèles de transfert des radionucléides et des toxiques chimiques des colis à l'exutoire sont intégrés dans les calculs de sûreté. Ces derniers reposent sur des modèles conceptuels.

1.4.1 Les modèles de comportement

Le développement des modèles de comportement est nécessaire pour vérifier les hypothèses et données des calculs de sûreté. Les calculs de sûreté évaluent l'impact global d'un relâchement d'éléments radioactifs à l'homme, suivant un scénario de sûreté.

1.4.1.1 Les différents modèles de comportement

Les modèles phénoménologiques

La représentation des modèles phénoménologiques, qui est basée sur une abstraction de la réalité, dépend des données expérimentales pour chaque compartiment. Les équations régissant ces modèles ne sont pas mécanistiques, c'est-à-dire qu'elles ne proviennent pas des équations locales fondamentales établies à l'échelle microscopique. Par exemple, dans le cas de la diffusion de radionucléides interagissants, la modélisation des propriétés de sorption, à l'échelle microscopique, doit être cohérente avec les propriétés de transport à l'échelle macroscopique. Les modèles développés par Yeung et Mitchell (1993), ou Malusis et Shackelford (2002b) sont des exemples de modèles phénoménologiques décrivant les propriétés de transport des milieux argileux. Nous pouvons aussi citer les modèles de diffusion basés sur la première et la seconde loi de Fick, comme les modèles utilisés par Choi et Oscarson (1996), Melkior et al. (2004), Sato et al. (1995).

Les modèles conceptuels

Dans le cas des modèles numériques utilisés pour les calculs de sûreté, le Callovo-Oxfordien est discrétisé en volumes distincts correspondant aux composants du stockage et aux différentes unités géologiques. Le stockage est divisé en compartiments : barrière ouvragée, Callovo-Oxfordien, formation encaissante, biosphère. Les compartiments sont

divisés en mailles élémentaires (discrétisation spatiale) dans lesquelles les paramètres décrivant les propriétés physico-chimiques du milieu sont constants. La variabilité latérale de la fraction argileuse du Callovo-Oxfordien est faible. Un ensemble de carottes de taille pluricentimétrique a été prélevé le long de forages verticaux (EST 104, EST 205, EST 212) sur le site du laboratoire souterrain afin de caractériser les processus de transfert et rétention.

Les modèles mécanistiques

Les modèles mécanistiques décrivent les phénomènes de transport dans le milieu étudié par des systèmes d'équations, en résolvant à l'échelle microscopique les équations locales fondamentales (équations de Navier-Stokes, de Nernst-Planck) qui régissent les phénomènes physiques. Ces calculs permettent de déterminer les propriétés de transport du milieu à l'échelle du volume élémentaire représentatif grâce aux techniques de changement d'échelle. Certains (e.g., Coelho et al., 1996; Marino et al., 2001) nécessitent une génération stochastique de la géométrie du milieu poreux. D'autres modèles (Pride, 1994; Revil et Leroy, 2004) ne nécessitent pas une connaissance exacte de la géométrie du milieu poreux, mais s'appuient sur les propriétés intrinsèques du milieu (porosité, CEC, etc.).

1.4.1.2 Les changements d'échelle

Les modèles qui décrivent le comportement des radionucléides au sein de la formation géologique sont applicables à différentes échelles, de l'échelle microscopique (du nanomètre au micromètre) à l'échelle macroscopique pluricentimétrique (échantillons) puis plurimétrique. Les changements d'échelle permettent d'extrapoler ces modèles à l'échelle des volumes de chaque compartiment de stockage, afin d'assurer une représentation fidèle de la migration des radionucléides au sein du stockage. Les différentes voies de transfert sont étudiées suivant les compartiments. Pour une voie de transfert spécifiée, chaque compartiment constitue un terme source pour le compartiment aval rapporté à la surface d'échange de matière entre les deux compartiments. Les conditions aux limites du compartiment amont sont données par le compartiment aval. On peut distinguer deux types de compartiments suivant leurs volumes respectifs, les barrières ouvragées et la formation géologique. L'évolution des caractéristiques des matériaux constituant les barrières ouvragées est contrôlée à l'échelle centimétrique. Dans le cas de la formation géologique, les études, via les campagnes d'échantillonnage et les observations in situ, se sont portées sur la recherche d'hétérogénéités

de l'échelle pluri-métrique. Les changements d'échelle dans les formations géologiques passent par une caractérisation représentative de leur variabilité spatiale.

1.4.2 Les éléments chimiques dangereux

1.4.2.1 Les radionucléides

Les déchets HAVL contiennent entre autres 144 radionucléides d'intérêt (ANDRA, 2005e). Les radionucléides ayant un impact significatif doivent être présents dans de grandes quantités, et avoir une période radioactive significative par rapport aux temps de transfert au sein de la barrière géologique. Plusieurs catégories d'éléments sont identifiées :

- les éléments les plus mobiles. Ils sont peu sorbés et ont une solubilité élevée. Une étude poussée a été entreprise pour déterminer les grandeurs physiques associées à leur transport notamment diffusif (coefficient de diffusion effectif, porosité). Les travaux concernent notamment la barrière géologique qui est le principal obstacle à la migration des éléments mobiles.
- les éléments sensibles aux conditions d'environnement comme l'oxydo-réduction. Leur étude est menée en priorité pour les compartiments du champ proche des colis.
- les actinides retenus par les barrières de confinement du stockage.

La principale voie de transfert est la barrière géologique, dans le cas d'un scénario d'évolution normale (S.E.N.). Les scénarios d'évolution altérée (S.E.A.), définis par la démarche de sûreté (ANDRA, 2005d), tiennent compte des différentes défaillances envisageables. L'importance relative des différentes barrières de confinement change suivant les voies de transfert potentielles. Ainsi, il faut considérer une large liste de radionucléides pour les barrières ouvragées du stockage. Certains éléments radioactifs ont été très étudiés, à cause de leur mobilité potentielle (Cl, I, Se, Cs), ou à cause de leur sensibilité aux conditions d'environnement (Tc, actinides).

1.4.2.2 Les toxiques chimiques

Les toxiques chimiques sont des éléments stables présentant un risque pour l'homme lors d'une inhalation et/ou d'une ingestion. Une liste comportant les éléments toxiques les plus dangereux pour l'homme a été établie. Ils sont classés suivant la quantité totale de toxiques existant dans le stockage, leur toxicité intrinsèque et leur mobilité dans le milieu géologique. Les cinq éléments toxiques les plus étudiés sont le bore, l'antimoine, le nickel, le sélénium et l'uranium.

1.5 Conclusion

Le site de Bure (Meuse/Haute Marne) a été choisi pour implanter un laboratoire souterrain afin d'étudier la faisabilité d'un stockage des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien. L'argilite du Callovo-Oxfordien possède des propriétés physico-chimiques et texturales remarquables pour leur confinement. Cette roche doit ses caractéristiques, c'est-à-dire une très faible perméabilité intrinsèque (inférieure à 10^{-18} m^2 ; Gasc-Barbier et al., 2004), une faible ouverture des pores, et une forte capacité de rétention des ions, à la présence des argiles, et notamment des smectites. Ces argiles, à cause de leur charge nette en surface négative et de leur grande surface spécifique, peuvent ralentir considérablement la migration des radionucléides et des toxiques chimiques. Certains éléments de la barrière ouvragée sont constitués de bentonites très riches en smectites. Ces matériaux peuvent toutefois être perturbés (chimiquement, mécaniquement, ou thermiquement) par la présence des ouvrages ou des colis de déchets. Les méthodes géophysiques, basées sur l'étude du gradient de potentiel électrique associé aux perturbations existantes dans le milieu, sont des méthodes de mesures non-intrusives, peu onéreuses et très sensibles aux processus de dissipation. Ces méthodes géophysiques doivent s'appuyer sur un modèle de transport rigoureux (mécanistique) et accessible (peu de paramètres), préalablement validé par des mesures en laboratoire. Les modèles de transport basés sur des lois macroscopiques reliant une force (par exemple un gradient de salinité) et un flux thermodynamique (par exemple, le flux du sel) ne permettent pas de caractériser les phénomènes de couplage dans les argilites et bentonites. Les phénomènes de couplage sont des phénomènes croisés, c'est-à-dire qu'une force thermodynamique peut générer plusieurs flux de nature différente. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter le cas de la diffusion,

qui est le mode principal de transport des radionucléides dans les milieux argileux décrits précédemment, et les limites de beaucoup de modèles actuels pour décrire les mesures en laboratoire.

Chapitre 2

La diffusion dans les milieux poreux chargés et saturés

2.1 Introduction

La diffusion d'un ion dans un milieu poreux argileux et saturé dépend des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution. L'étude de la diffusion des radioéléments nécessite un modèle de transport tenant compte à la fois du couplage entre les forces et les flux thermodynamiques, de la microstructure, et des propriétés de l'interface minéral/solution. Lorsqu'un matériau argileux est soumis à un gradient de salinité, il est traversé par des flux ioniques conduisant à l'apparition d'un potentiel de membrane (Revil, 1999a) qui dépend de l'excès de charge négatif à la surface des minéraux argileux. Dans la première section, nous présenterons les gradients de potentiel électrique macroscopiques générés par la diffusion ionique dans des milieux poreux argileux saturés puis nous décrirons brièvement la triple couche électrique. Dans la deuxième section, nous expliquerons les différents modèles de diffusion dans les milieux poreux argileux, en distinguant les modèles appliqués pour la diffusion ionique et ceux appliqués pour l'électrodiffusion.

2.2 Rôle de l'interface minéral/solution sur la diffusion des ions

2.2.1 Les potentiels de diffusion

Les potentiels de diffusion sont des gradients de potentiel électrique créés par la diffusion différentielle d'ions dans un milieu poreux sous l'effet d'un gradient de concentration. Les cations et les anions n'ont pas les mêmes mobilités et leur diffusion respective va générer un déséquilibre de charges électriques, donc un gradient de potentiel électrique, tant que la neutralité électrique n'est pas assurée. Le potentiel de diffusion ralentit le transfert des ions les plus rapides et accélère celui des ions les plus lents, et tend à équilibrer les flux des anions et des cations. En régime permanent, le potentiel de diffusion rétablit l'égalité des flux ioniques. Il existe principalement deux types de potentiel de diffusion : les potentiels de jonction de fluides et les potentiels de membrane.

Le potentiel de jonction de fluides est créé par la diffusion différentielle des cations et anions dans un électrolyte. Par exemple, prenons un électrolyte dilué (salinité inférieure à 1 mol L⁻¹), constitué d'un mélange d'eau déminéralisée et d'ions Na⁺ et Cl⁻, et séparé par une membrane poreuse (Fig. 2.1). La concentration en sel est brutalement augmentée dans le premier réservoir. Les ions diffusent de la zone de forte salinité vers la zone de faible salinité. Les ions Cl⁻, comme les ions Na⁺ sont hydratés. La sphère d'hydratation du chlore est plus faible que celle du sodium. Le chlore a moins d'affinité avec les molécules d'eau et possède ainsi une mobilité plus grande ($\beta_{\text{Cl}^-} = 8,47 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) que celle du sodium ($\beta_{\text{Na}^+} = 5,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) dans l'électrolyte dilué. La diffusion différentielle des deux espèces ioniques génère un champ électrique, c'est le potentiel de jonction de fluides qui ralentit le chlore et accélère le sodium.

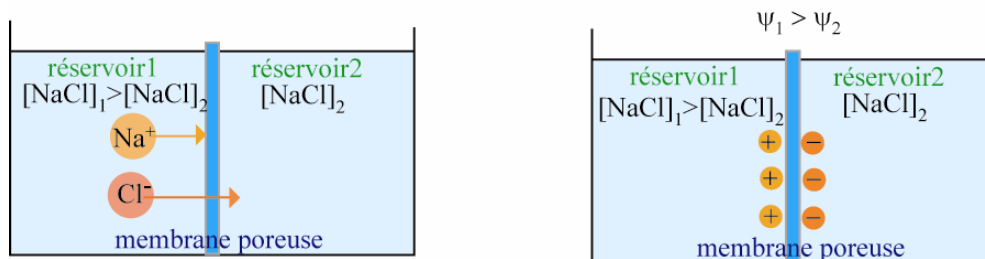


Fig. 2.1 – Potentiel de jonction de fluides généré par un gradient de salinité entre deux électrolytes dilués séparés par une membrane poreuse à cause de la différence de mobilité entre le chlore Cl⁻ et le sodium Na⁺.

Une membrane semi-perméable comme les argilites et bentonites ralentit le passage du soluté et laisse passer le solvant. Ces matériaux possèdent une très faible perméabilité et sont constitués de minéraux argileux ayant de grandes surfaces spécifiques et un excès de charges négatif en surface. Les milieux poreux argileux restreignent le transport des solutés, mais ne sont cependant pas des membranes semi-perméables "idéales" (Kemper et Rollins, 1966; Olsen, 1969; Keijzer et Loch, 2001). Le potentiel de membrane est défini comme le gradient de potentiel électrique induit par un gradient de concentration à travers une membrane semi-perméable (Kobatake, 1965). Par exemple, prenons une membrane chargée en surface négativement et séparant deux électrolytes possédant des salinités (NaCl) différentes. Les ions Na^+ et Cl^- migrent du compartiment de forte salinité vers celui de faible salinité. La charge en surface négative de la membrane attire les cations et repousse les anions (exclusion anionique), créant ainsi un potentiel d'exclusion. Le potentiel de membrane est la somme du potentiel de jonction et du potentiel d'exclusion (Revil, 1999a). Nous expliquerons plus en détail cette remarque à la fin du chapitre. Le potentiel de membrane force les anions à traverser le milieu et ralentit les cations. Dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, le cation et l'anion auront le même coefficient de diffusion effectif.

2.2.2 La triple couche électrique

La diffusion des ions dans un milieu argileux est fortement influencée par les réactions d'adsorption à l'interface minéral/solution car la surface des minéraux argileux est généralement chargée négativement. Cet excès de charges négatif est dû aux substitutions isomorphiques dans la maille cristalline (par exemple, Mg^{2+} ou Fe^{2+} remplacent Al^{3+} dans la couche octaédrique d'un feuillet élémentaire), aux sites d'adsorption préférentiels de certains cations de l'eau porale (par exemple, Na^+ pour une solution saline), et à la protonation/déprotonation des sites de surfaces (aluminols et silanols dans Leroy et Revil, 2004).

Cet excès de charges en surface induit donc des réactions de complexation entre les sites de surface et les ions de l'eau porale afin d'assurer l'électroneutralité du milieu. Les contre-ions sont donc en excès dans l'eau porale, et l'interface minéral/solution peut être représentée par un modèle appelé modèle de triple couche électrique (Revil et Leroy, 2001). Dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique (NaCl ou KCl), les cations sont adsorbés et

immobilisés, formant une monocouche compacte, la couche de Stern (Fig. 2.2). Certains cations dans la couche de Stern perdent leur sphère d'hydratation (complexe de sphère interne), et d'autres la conservent (complexe de sphère externe). Le modèle est un modèle de triple couche électrique car la couche de Stern est délimitée par deux plans : le plan interne de Helmholtz ("Inner Helmholtz Plane", IHP) où les cations perdent leur sphère d'hydratation (ils sont solvatés), et le plan externe de Helmholtz ("Outer Helmholtz Plane", OHP) où les cations conservent leur sphère d'hydratation et sont maintenus immobiles par attraction électrostatique. La couche de Stern ne compense pas tout l'excès de charges négatif. Une couche diffuse est formée, constituée par une majorité de contre-ions hydratés subissant une attraction électrostatique. Les anions (co-ions) ont une concentration beaucoup plus faible que les cations dans cette zone. Dans la couche diffuse (ou de Gouy–Chapman), les cations suivent une distribution de Boltzmann : leur concentration chute de manière exponentielle jusqu'à l'électrolyte libre où la neutralité électrique est respectée.

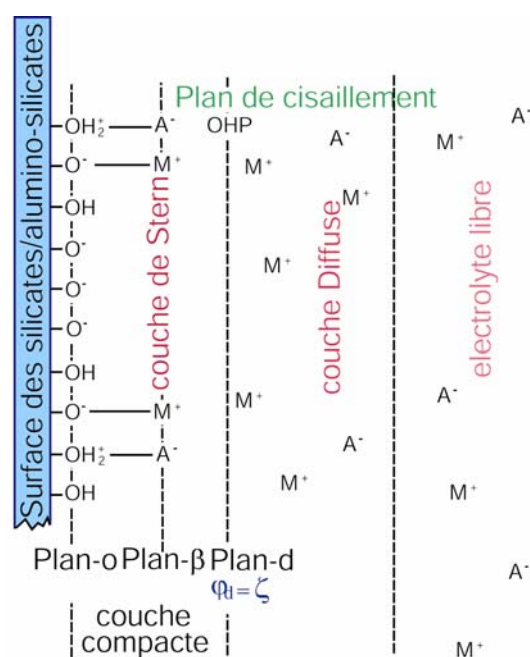


Fig. 2.2 – Modèle de triple couche électrique (d'après Leroy et Revil, 2004). M représente les cations monovalents (Na^+ ou K^+) et A les anions (Cl^-). La triple couche est constituée de la couche de Stern séparée en deux sous-couches et de la couche diffuse, et compense l'excès de charge à la surface du minéral. Le plan externe de Helmholtz (OHP) coïncide avec le plan de cisaillement où le potentiel électrique zéta (ζ) est défini.

La plupart des modèles de diffusion dans les argiles, dont certains sont cités dans le prochain chapitre, ne tiennent malheureusement pas compte explicitement de l'influence de la double (ou triple) couche électrique sur la migration des ions.

2.3 Les modèles de diffusion

2.3.1 Généralités sur les modèles de transport

Les phénomènes de couplage influencent significativement la migration des ions dans un milieu poreux chargé comme un milieu poreux argileux. Nous avons vu qu'un gradient de salinité génère un champ électrique macroscopique, le potentiel de membrane qui agit sur la diffusivité du sel. Les modèles de transport actuels (par exemple, ceux de Yeung et Michell, 1993; Marino et al., 2001; Moyne et Murad, 2002; Revil et Leroy, 2004) considèrent que l'état d'équilibre du système est proche de l'état d'équilibre thermodynamique (De Groot et Mazur, 1962; Fitts, 1962; Prigogine, 1968). La plupart des phénomènes physico-chimiques naturels, comme par exemple la diffusion ou la conduction hydraulique, sont des processus irréversibles. Les processus irréversibles sont des processus dissipatifs. D'après le second principe de la thermodynamique, tout système ouvert, c'est-à-dire échangeant de l'énergie et de la matière avec son environnement, et soumis à des processus irréversibles, produit de l'entropie jusqu'à atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. L'état d'équilibre thermodynamique est caractérisé par l'absence de flux thermodynamique (état thermostatique). Nous considérons ici le milieu poreux saturé. La quantité d'énergie libre dissipée par unité de volume et de temps dans le cas d'un électrolyte contenant un cation et un anion monovalent dans un milieu poreux chargé, dans les conditions isothermes, est décrite par la fonction de dissipation Φ suivante (Katchalsky et Curran, 1965) :

$$\Phi = T\theta, \quad (2.1)$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^4 \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i, \quad (2.2)$$

$$\Phi = -\mathbf{J}_{(+)}^{ed} \cdot \nabla \mu_{(+)} - \mathbf{J}_{(-)}^{ed} \cdot \nabla \mu_{(-)} - \mathbf{J} \cdot \nabla \psi - \mathbf{U} \cdot \nabla p, \quad (2.3)$$

avec θ l'entropie, T la température (en K), \mathbf{J}_i les flux thermodynamiques, \mathbf{X}_i les forces thermodynamiques, $\mathbf{J}_{(\pm)}^{ed}$ le flux ionique électrodifusif des ions (en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), $\mu_{(\pm)}$ leur potentiel chimique (en J mole^{-1}), \mathbf{J} la densité de courant électrique (en A m^{-2}), ψ le potentiel électrique macroscopique (en V), \mathbf{U} la vitesse de Darcy (en m s^{-1}), et p la pression hydrostatique (en Pa). Le premier terme correspond à la dissipation due à la diffusion, tandis que le deuxième terme correspond à la dissipation due à la conduction électrique, et le dernier terme représente la dissipation liée au gradient de charge hydraulique. La fonction de

dissipation permet de définir les forces et les flux thermodynamiques intervenant dans le système matriciel caractérisant le modèle de transport.

Les perturbations sont du premier ordre dans un système proche de l'état d'équilibre thermodynamique. Par conséquent, les forces thermodynamiques (dans le cas de la diffusion, le gradient de potentiel chimique) sont reliées linéairement aux flux (par exemple, le flux ionique diffusif). Le modèle de transport est donc un système matriciel constitué d'une matrice de couplage de dimension 4×4 . Cette dernière dépend des propriétés du matériau et relie les forces \mathbf{X}_i et les flux thermodynamiques \mathbf{J}_i . Un flux couplé \mathbf{J}_i dépend d'une autre force \mathbf{X}_j :

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^4 L_{ij} \mathbf{X}_j . \quad (2.4)$$

Les termes L_{ij} sont les coefficients de couplage reliant le flux de type i au gradient de type j . Les termes L_{ii} sont les coefficients propres. Le modèle de transport décrit ici suppose un état d'équilibre local, à l'échelle d'un sous-système de taille infinitésimale. Les équations constitutives doivent vérifier la relation de réciprocité d'Onsager (Onsager, 1931a,b) qui stipule la symétrie des coefficients de la matrice de couplage, c'est-à-dire $L_{ij} = L_{ji}$. La production d'entropie est positive dans le système et impose $L_{ij}^2 \leq L_{ii}L_{jj}$. Le nombre de coefficients de couplage passe ainsi de n^2 à $n \times (n+1)/2$. La relation de Onsager a été vérifiée expérimentalement dans le cas du couplage chimique et électrique par Abd-El-Aziz et Taylor (1965) et Olsen (1969).

Le flux ionique électrodiffusif $\mathbf{J}_{(\pm)}^{ed}$ dans les conditions isobares et isothermes est la somme du flux ionique diffusif dû au gradient de potentiel chimique $\mathbf{J}_{(\pm)}^d$ et du flux ionique dû au gradient de potentiel électrique $\mathbf{J}_{(\pm)}^e$:

$$\mathbf{J}_{(\pm)}^{ed} = \mathbf{J}_{(\pm)}^d + \mathbf{J}_{(\pm)}^e . \quad (2.5)$$

Dans le chapitre suivant, nous considérerons que le potentiel de membrane est négligeable, et nous présenterons les modèles phénoménologiques permettant de décrire le flux ionique diffusif du soluté i .

2.3.2 Les modèles de diffusion basés sur la première et la seconde loi de Fick

2.3.2.1 Les modèles n'incorporant pas la diffusion de surface

La diffusion est le phénomène où la matière est transportée d'un lieu à un autre d'un système grâce aux mouvements moléculaires aléatoires (mouvements browniens). Les modèles de diffusion traditionnels dans les milieux poreux sont basés sur la première et la seconde loi de Fick. La première loi de Fick traduit le flux de l'espèce chimique i , \mathbf{J}_i (en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) associé à un gradient de concentration de cette espèce dans le milieu considéré. Dans les conditions isothermes et isobares la première loi de Fick est la suivante :

$$\mathbf{J}_i = -D_{ei} \nabla C_i, \quad (2.6)$$

où D_{ei} est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) et C_i est sa concentration en solution (en mol L^{-1}). Nous considérons ici que le coefficient de diffusion effectif du soluté i est isotrope. La loi de Fick écrite ainsi suppose une solution idéale dont l'activité est égale à la concentration de l'espèce ionique. Cette approximation est justifiée lorsque la force ionique I de l'eau porale est relativement faible, inférieure à 1 mol L^{-1} (Fritz, 1986). La force ionique I , pour une solution contenant N espèces, est définie par la relation :

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^N z_i^2 C_i, \quad (2.7)$$

avec z_i la valence de l'espèce chimique i .

Le transfert par diffusion de l'espèce chimique i dans un milieu de porosité connectée ϕ est régi par la seconde loi de Fick :

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_g \frac{\partial C_{bi}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i. \quad (2.8)$$

Le paramètre ρ_g est la masse volumique moyenne des grains (en kg m^{-3}), C_{bi} représente la concentration de l'espèce i adsorbée dans le milieu (en mol kg^{-1}), et t est le temps (en secondes). En incorporant l'équation (2.6) dans l'équation (2.8), nous obtenons (Crank, 1975) :

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \phi) \rho_g \frac{\partial C_{bi}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ei} \nabla C_i). \quad (2.9)$$

Beaucoup de modèles (Choi et Oscarson, 1996; Melkior et al., 2004; Sato et Miyamoto, 2004) considèrent que le coefficient de diffusion effectif D_{ei} est constant dans le milieu poreux, à l'échelle du volume élémentaire représentatif. De plus, ces modèles considèrent que la concentration de l'espèce chimique i adsorbée dans le milieu varie linéairement avec sa concentration dans les pores. Cette dernière condition est décrite par l'équation suivante :

$$C_{bi} = K_{di} C_i, \quad (2.10)$$

où K_{di} est le coefficient de partage (en $L\ kg^{-1}$). Avec ces deux conditions, l'équation (2.9) devient :

$$[\phi + (1 - \phi)\rho_g K_{di}] \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ei} \nabla^2 C_i, \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_{ei}}{R_i \phi} \nabla^2 C_i, \quad (2.12)$$

$$R_i = 1 + \frac{\rho_d K_{di}}{\phi}. \quad (2.13)$$

R_i représente le facteur de retard de l'espèce ionique i dans le milieu poreux chargé, et ρ_d la masse volumique sèche du matériau (en $kg\ m^{-3}$). Le facteur de retard tient compte de l'adsorption de l'espèce ionique i dans le milieu. Dans le cas des argiles, R_i est supérieur à 1 pour des cations et égal à 1 pour des espèces non-réactives (Muurinen, 1994). Le facteur de retard peut être inférieur à 1 pour les anions en considérant l'exclusion anionique (Molera et al., 2003). L'équation (2.12) peut également se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ai} \nabla^2 C_i, \quad (2.14)$$

$$D_{ai} = \frac{D_{ei}}{R_i \phi}. \quad (2.15)$$

Le paramètre D_{ai} est le coefficient de diffusion apparent. Le coefficient de diffusion apparent tient compte à la fois du transport et de la chimie (coefficient de partage). Contrairement au coefficient de diffusion effectif, sa détermination est immédiate lors des expériences de diffusion. Nous expliquerons plus en détail cette remarque dans le chapitre concernant les expérimentations.

Le coefficient de diffusion effectif D_{ei} est un paramètre très important pour caractériser la diffusion des radionucléides dans les milieux argileux. Il est décrit empiriquement par la relation suivante (Van Brakel et Heertjes, 1974) :

$$D_{ei} = \phi D_{pi}, \quad (2.16)$$

$$D_{pi} = \frac{\delta}{\tau^2} D_{0i}, \quad (2.17)$$

avec D_{pi} le coefficient de diffusion de l'espèce i dans les pores (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), D_{0i} son coefficient de diffusion à dilution infinie (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), τ ($\tau \geq 1$) la tortuosité du milieu poreux correspondant au chemin moyen de diffusion par rapport à une distance rectiligne, et δ ($\delta \leq 1$) la constrictivité tenant compte des variations des sections de pores le long du chemin de transfert. La tortuosité τ et la constrictivité δ sont des inconnues difficiles à déterminer. Sato et al. (1992), Torikai et al. (1996) et Kozaki et al. (1999) ont calculé le rapport entre le coefficient de diffusion apparent et le coefficient de diffusion dans l'eau libre d'une espèce non-réactive, l'eau tritiée (HTO), dans une bentonite sodique de référence Kunipia F (constituée de 99% de montmorillonite). Le rapport de ces deux coefficients permet de déterminer le rapport δ/τ^2 . Celui-ci varie entre 0 et 1, et baisse en fonction de la compaction du milieu (Fig. 2.3).

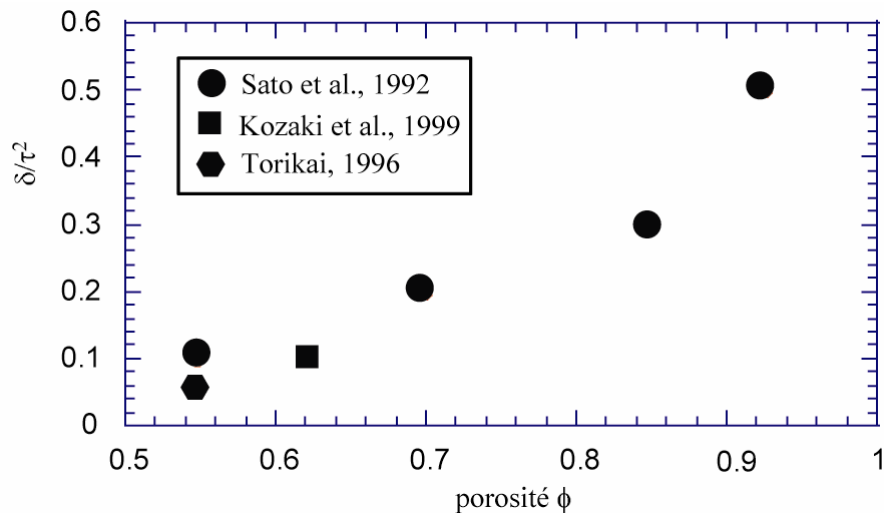


Fig. 2.3 – Rapport de la constrictivité δ et du carré de la tortuosité τ en fonction de la porosité totale pour une bentonite sodique constituée de 99 % de montmorillonite (bentonite Kunipia F).

Le coefficient de diffusion dans les pores d'une espèce chimique i peut être déterminé par (Revil, 1999a) :

$$D_{pi} = \frac{D_{0i}}{F\phi}, \quad (2.18)$$

avec F le facteur de formation électrique. Le paramètre F peut être déterminé avec une bonne précision à partir des mesures de résistivité électrique (Waxman et Smits, 1968). Le facteur de formation électrique rend compte de la topologie du milieu poreux. Ce paramètre est relié à la porosité connectée par la loi d'Archie $F = \phi^m$ (Archie, 1942) comprenant le facteur de cimentation m lié à la forme des particules. Pour des particules sphériques m est égal à 1,5. Pour les argilites du Callovo-Oxfordien provenant du forage EST 205, m est proche de 2 (Revil, Leroy et Titov, 2005).

Nous pouvons calculer la valeur du facteur de cimentation pour une bentonite sodique d'après les mesures du rapport δ/τ^2 de Sato et al. (1992), Torikai et al. (1996) et Kozaki et al. (1999), en calculant une nouvelle expression pour F d'après les équations (2.17) et (2.18). Nous calculons ainsi (Fig. 2.4) une valeur du facteur de cimentation très élevée, égale à $5,34 \pm 0,19$, et correspondant à des smectites de forme très allongée (Mendelson et Cohen, 1982).

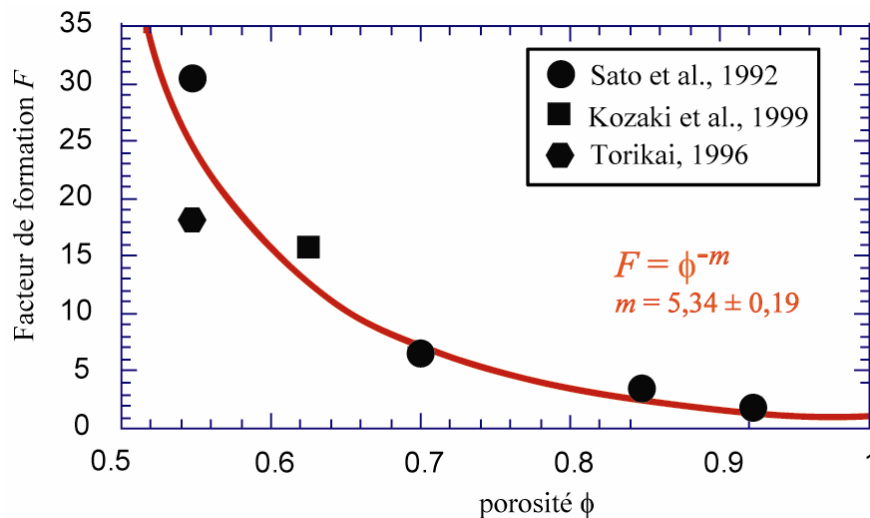


Fig. 2.4 – Facteur de formation électrique en fonction de la porosité totale pour une bentonite sodique constituée de 99 % de montmorillonite (bentonite Kunipia F) d'après les mesures du rapport δ/τ^2 de Sato et al. (1992), Torikai (1996), et Kozaki et al. (1999).

De nombreux auteurs (par exemple, Muurinen et al., 1989; Molera et al., 2003) ont observé un coefficient de diffusion effectif plus faible pour les anions, comme le chlore, que pour l'eau tritiée dans des bentonites sodiques. Ces auteurs attribuent la faible diffusivité des anions à un phénomène d'exclusion anionique (l'interface minéral/solution des argiles est chargée négativement) qui diminue considérablement la porosité accessible aux anions pour les faibles forces ioniques (inférieures à 10^{-1} mol L⁻¹). En observant le modèle de triple couche électrique (Fig. 2.2), nous remarquons que les anions et les cations parcourent la même porosité, mais que la quantité d'anions dans la couche diffuse est beaucoup plus faible que celle des cations à cause des répulsions électrostatiques exercées par les parois chargées. L'épaisseur de la couche diffuse diminue lorsque la force ionique augmente (Hunter, 1981), ce qui contribue à augmenter l'épaisseur de l'électrolyte libre où les anions diffusent librement. Le coefficient de diffusion effectif des anions augmente donc avec la force ionique du milieu.

Le coefficient de diffusion à dilution infinie du soluté i , D_{0i} , est directement proportionnel à sa mobilité en solution (à température constante) et est déterminé par l'équation de Nernst-Einstein :

$$D_{0i} = \frac{k_b T \beta_i}{e |z_i|}, \quad (2.19)$$

où β_i est la mobilité de l'espèce chimique i (en m² s⁻¹ V⁻¹) dans l'électrolyte libre, T est la température (en K), e est la charge de l'électron (1.6×10^{-19} C), k_b la constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} J K⁻¹). Les valeurs de D_{0i} pour de nombreuses espèces sont tablées (Li et Gregory, 1974).

2.3.2.2 Les modèles incorporant la diffusion de surface

Le coefficient de diffusion apparent ou le coefficient de diffusion effectif d'une espèce ionique peuvent être représentés en fonction de leur coefficient de partage (Eriksen et Jacobsson, 1984; Eriksen et al., 1999). De nombreux chercheurs (Conca et Wright, 1990; Kim et al., 1993; Muurinen, 1994) ont remarqué que la diffusion des cations comme le césium Cs⁺, le sodium Na⁺, ou le strontium Sr²⁺ est plus rapide que celle prévue par les modèles

considérant une diffusion uniquement dans l'électrolyte, et attribuent ce phénomène à la diffusion de surface des cations adsorbés et hydratés. D'après ces auteurs, ces cations migrent donc dans la couche diffuse. Le coefficient de diffusion effectif des cations est aussi plus grand que celui de l'eau tritiée (Brouard et al., 2004). L'équation (2.16) devient :

$$D_{ei} = \frac{\phi\delta}{\tau^2} D_{0i} + \rho_d K_{di} D_{Si} . \quad (2.20)$$

Le paramètre D_{Si} est le coefficient de diffusion de surface (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). L'expression (2.20) est comparable à l'expression établie empiriquement par Waxman et Smits (1968) pour la contribution de la conduction de surface à la conductivité électrique d'un sable argileux. Une espèce cationique comme le césium Cs^+ , ou le strontium Sr^{2+} a un coefficient de partage variable en fonction de la force ionique (Oscarson et al., 1994; Muurinen, 1994). Le coefficient de diffusion effectif, pour certains cations comme le césium et le strontium, est variable en fonction de la force ionique (Eriksen et al., 1999). Par exemple, dans le cas de la diffusion du césium, Eriksen et al. (1999) ont obtenu un coefficient de diffusion de pores égal à $8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, et un coefficient de diffusion de surface de $6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Dans le cas de la diffusion du strontium, ces auteurs ont déterminé un coefficient de diffusion de pores de $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ et un coefficient de diffusion de surface de $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$.

2.3.3 Expérimentations

2.3.3.1 Mesure du coefficient de diffusion effectif et apparent

La technique expérimentale la plus utilisée pour la mesure du coefficient de diffusion effectif D_{ei} et du produit $R_i\phi$ est appelée "through-diffusion". Le dispositif expérimental est représenté par deux réservoirs amont et aval entourant l'échantillon de longueur centimétrique compris entre deux frittés métalliques (Fig. 2.5). Dans le réservoir amont, l'élément étudié est introduit et sa concentration est maintenue constante tout au long de l'expérience. L'élément va migrer du réservoir amont vers le réservoir aval, à cause du gradient de concentration entre les deux réservoirs.

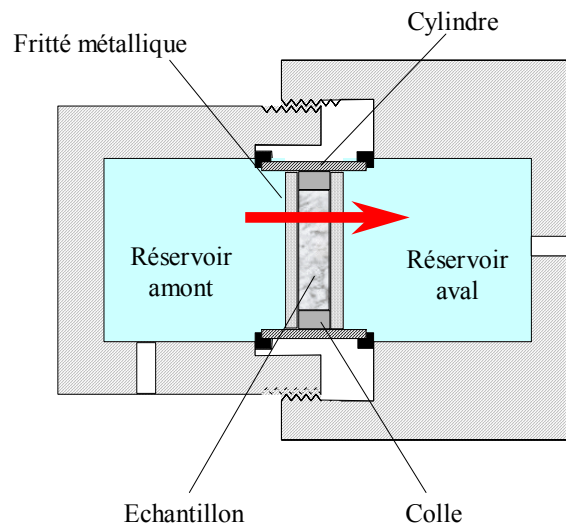


Fig. 2.5 – Représentation du dispositif expérimental de "through-diffusion".

Le flux dans le réservoir aval de l'élément migrant est mesuré et augmente progressivement au cours du régime transitoire avant de se stabiliser pendant le régime permanent (Fig. 2.6). L'étude du flux pendant le régime permanent (état stationnaire) permet d'accéder au coefficient de diffusion effectif. Le coefficient de diffusion apparent est déterminé grâce à la mesure du flux en régime transitoire.

Le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire peut être très long (plusieurs semaines) pour un échantillon de taille centimétrique. Melkior et al. (2004) a déterminé le coefficient de diffusion effectif de plusieurs espèces ioniques à partir du flux des ions dans le réservoir aval mesuré en régime permanent. De nombreux chercheurs, comme Eriksen et al. (1999) et Molera et al. (2003), déterminent le coefficient de diffusion effectif du soluté à partir du calcul du coefficient de diffusion apparent grâce à l'équation (2.15). Le coefficient de diffusion apparent ainsi que le coefficient de partage sont optimisés grâce au code de calculs par différences finies ANADIFF. Les profils de concentration ainsi que les profils des flux dans le réservoir aval calculés sont comparés à ceux mesurés. Ces auteurs comparent ensuite les valeurs du coefficient de partage optimisées à celles mesurées en batch. Le coefficient de diffusion effectif calculé ainsi possède néanmoins de fortes incertitudes car il se base sur une estimation de la valeur du coefficient de partage. Il faut aussi souligner que lors de leurs expériences de diffusion, Eriksen et al. (1999), Molera et al. (2003), et Melkior et al. (2004), ont maintenu la même force ionique entre les deux réservoirs et l'échantillon afin de ne pas être sujets aux effets d'électrodifusion.

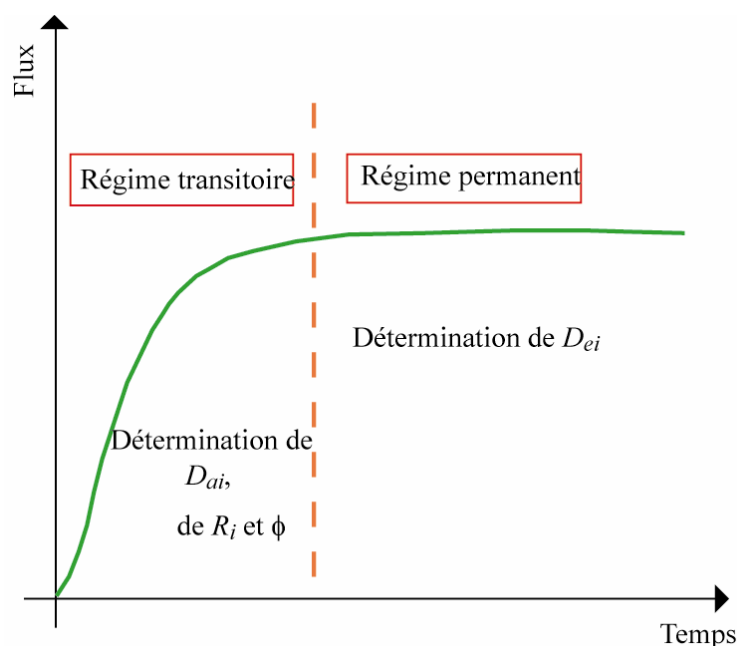


Fig. 2.6 – Flux de l'espèce migrante dans le réservoir aval.

2.3.3.2 Mesure du coefficient de partage

Les valeurs du coefficient de partage K_{di} sont généralement déterminées indépendamment des expériences de diffusion, en batch. Les mesures sont effectuées dans un milieu dispersé où le rapport eau/roche broyée est élevé. Il existe d'autres techniques expérimentales pour déterminer le coefficient de partage, en colonne (rapport eau/roche broyée plus faible), en capillaire (roche broyée compactée), ou par interprétation des essais de diffusion. Les temps de mise à l'équilibre sont relativement courts, de l'ordre de quelques jours, afin d'assurer la réversibilité de la rétention. Le coefficient de partage suppose une variation linéaire entre la concentration adsorbée par le solide de l'espèce ionique i et sa concentration résiduelle à l'équilibre en solution (isotherme linéaire). La détermination de K_{di} , qui se base sur une représentation simplifiée des phénomènes en jeu, est applicable sur un domaine de concentration en solution de l'ion i restreint (Fig. 2.7). Une espèce cationique comme le césium Cs^+ , ou le strontium Sr^{2+} a un coefficient de partage variable en fonction de leur concentration résiduelle à l'équilibre quand ils migrent dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (Melkior, 2002). La concentration de l'espèce étudiée peut être très faible (inférieure à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) car les radionucléides pourraient migrer au sein de la formation à des concentrations traces. L'expression d'un coefficient de partage relatif à la rétention d'un

ion i sur l'ensemble de la formation du Callovo-Oxfordien suppose une grande homogénéité pour la capacité rétention des différents faciès.

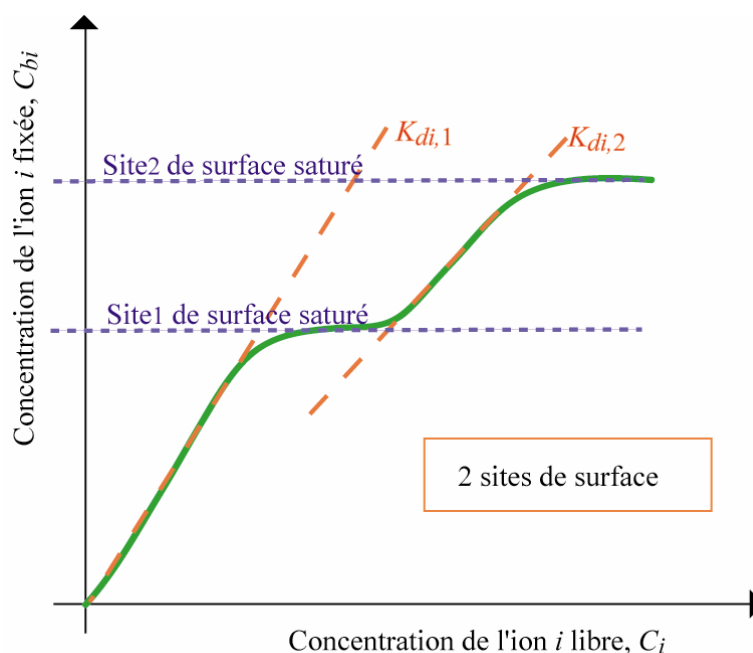


Fig. 2.7 – Isotherme non linéaire avec 2 sites d'adsorption à la surface du minéral.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution influencent la migration des ions dans l'espace poral du milieu argileux. Le coefficient de partage est un paramètre qui ne tient pas compte explicitement des interactions électrochimiques existant à l'interface minéral/solution. L'information fournie par ce paramètre est cependant très facile à comprendre et permet de quantifier l'affinité d'une espèce ionique avec le milieu poreux chargé. Il existe d'autres isothermes d'adsorption, comme les isothermes de Langmuir ou de Freundlich, qui permettent de représenter des réactions d'adsorption multi-sites. Des modèles thermodynamiques de complexation de surface, avec ou sans échange d'ions, ont été développés en complément afin de caractériser les différents sites de surface, leurs affinités vis-à-vis de l'ion adsorbé, et leur capacité d'échange (Wieland et al., 1994; Bradbury et Baeyens, 1999; Motellier et al., 2003). Ces modèles thermodynamiques n'incluent pas nécessairement les effets électrostatiques dus à la couche diffuse. Le modèle de triple couche électrique que nous avons développé récemment (Leroy et Revil, 2004) permet de calculer la concentration des cations adsorbés dans la couche de Stern et dans la couche diffuse en fonction de la salinité de l'eau porale dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique (NaCl ou KCl). Les densités de sites de surface sont déterminées à partir de considérations cristallographiques.

2.4 Les modèles d'électrodifusion

2.4.1 Introduction

Les modèles de diffusion incorporant le coefficient de partage, outre leur empirisme, n'incluent pas les effets dus au gradient de potentiel électrique présent dans le milieu argileux lorsque celui-ci est soumis à un gradient de potentiel chimique. Sato et al. (1995), puis Ochs et al. (2001) ont rajouté à cet effet un terme de constrictivité électrostatique dans l'expression du coefficient de diffusion effectif afin de rendre compte des effets électrostatiques liés à la couche diffuse. Les résultats s'avèrent convaincants pour exprimer la variation du coefficient de diffusion effectif du césium en fonction de la masse volumique sèche du matériau. Cependant, ce modèle inclut un paramètre établi à l'échelle microscopique dans un modèle de diffusion macroscopique. De plus, il nécessite la connaissance du diamètre des pores, qui est un paramètre difficile à déterminer pour les argiles, et de l'excès de charge en surface non compensé par la couche de Stern. Ce dernier paramètre peut être déterminé par notre modèle de triple couche électrique, appliqué pour l'interface minéral/solution des argiles (Leroy et Revil, 2004). L'étude de la diffusion ionique dans des milieux poreux chargés comme les milieux argileux nécessite une description mécanistique des phénomènes mis en jeu, à l'échelle microscopique et à l'échelle du volume élémentaire représentatif.

2.4.2 Détermination des potentiels de diffusion

Nous supposons un électrolyte binaire symétrique constitué par un sel (NaCl ou KCl) dans les pores du milieu argileux. Dans le cas d'un gradient de salinité dans le milieu poreux argileux, les flux ioniques électrodifusifs $\mathbf{J}_{(\pm)}^{ed}$ dépendent du flux lié au gradient de potentiel chimique $\mathbf{J}_{(\pm)}^d$ et du flux lié au gradient de potentiel électrique $\mathbf{J}_{(\pm)}^e$:

$$\mathbf{J}_{(\pm)}^{ed} = \mathbf{J}_{(\pm)}^d + \mathbf{J}_{(\pm)}^e . \quad (2.21)$$

Pour simplifier les équations, nous écrivons maintenant les flux ioniques électrodifusifs $\mathbf{J}_{(\pm)}^{ed}$ comme les flux ioniques $\mathbf{J}_{(\pm)}$. Les flux ioniques $\mathbf{J}_{(\pm)}$, dans les conditions isobares, isothermes, et dans un espace mono-dimensionnel, dépendent linéairement du gradient de potentiel chimique du cation ou de l'anion $\partial\mu_{(\pm)}/\partial x$, et du gradient de potentiel électrique $\partial\psi/\partial x$ (Yeung et Mitchel, 1993) :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = \frac{-D_{e(\pm)}C_{(\pm)}}{k_bT} \frac{\partial \mu_{(\pm)}}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} - (\pm 1) \frac{\beta_{(\pm)}C_{(\pm)}}{F} \frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (2.22)$$

où $D_{e(\pm)}$ est le coefficient de diffusion effectif des ions dans un milieu poreux non chargé (la capacité d'échange cationique ou anionique est nulle), $C_{(\pm)}$ est la concentration des ions dans le milieu poreux argileux, et $\beta_{(\pm)}$ est la mobilité ionique dans l'eau porale. Le paramètre x correspond à la distance (en m) et le vecteur $\hat{\mathbf{x}}$ est le vecteur unitaire dans le sens du gradient de concentration. Le potentiel chimique des ions $\mu_{(\pm)}$ est défini par :

$$\mu_{(\pm)} = \mu_{(\pm)}^R + k_bT \ln C_{(\pm)}, \quad (2.23)$$

avec $\mu_{(\pm)}^R$ le potentiel chimique à l'état de référence. Le coefficient de diffusion effectif $D_{e(\pm)}$ est directement relié au coefficient de diffusion des ions dans l'eau libre $D_{0(\pm)}$ (coefficient d'autodiffusion) par (Revil, 1999a) :

$$D_{e(\pm)} = \frac{D_{0(\pm)}}{F}. \quad (2.24)$$

Le coefficient de diffusion des ions dans l'eau libre est directement relié à leur mobilité ionique suivant l'équation de Nernst-Einstein (équation (2.19)). L'équation (2.23) devient par conséquent :

$$D_{e(\pm)} = \frac{k_bT\beta_{(\pm)}}{eF}. \quad (2.25)$$

En remplaçant le coefficient de diffusion effectif dans l'équation (2.22) par son expression de l'équation (2.25), nous obtenons :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = \frac{-\beta_{(\pm)}C_{(\pm)}}{eF} \frac{\partial \mu_{(\pm)}}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} - (\pm 1) \frac{\beta_{(\pm)}C_{(\pm)}}{F} \frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}. \quad (2.26)$$

Par analogie avec la loi d'Ohm, le second terme de l'équation (2.26) peut être exprimé en fonction de la contribution des ions $\sigma_{(\pm)}$ à la conductivité électrique totale du milieu poreux (en S m^{-1}) :

$$\mathbf{J}_{(\pm)}^e = -(\pm 1) \frac{\sigma_{(\pm)}}{e} \frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}. \quad (2.27)$$

Les contributions des ions $\sigma_{(\pm)}$ à la conductivité électrique du milieu poreux σ sont donc décrites par les relation suivantes :

$$\sigma_{(\pm)} = \frac{e\beta_{(\pm)}C_{(\pm)}}{F}, \quad (2.28)$$

$$\sigma = \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}. \quad (2.29)$$

L'équation (2.28) correspond à la conductivité électrique des ions dans l'eau porale divisée par le facteur de formation électrique rendant compte de la topologie du milieu poreux. En remplaçant dans l'équation (2.26) la conductivité électrique des ions par son expression dans l'équation (2.28), nous obtenons la relation suivante :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{\sigma_{(\pm)}}{e^2} \frac{\partial \mu_{(\pm)}}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} - (\pm 1) \frac{\sigma_{(\pm)}}{e} \frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}. \quad (2.30)$$

A l'aide de notre modèle de transport mécanistique (Revil et Leroy, 2004), nous avons établi une relation similaire pour déterminer les flux ioniques des ions monovalents dans le cas de l'électrodifusion. Cependant, nous considérons que les forces thermodynamiques, c'est-à-dire les gradients de potentiel chimique et électrique sont appliquées à l'extérieur du milieu poreux chargé. Par la suite, nous écrirons les concentrations ioniques dans le milieu poreux avec l'expression $\bar{C}_{(\pm)}$. Nous supposons maintenant un milieu argileux situé entre deux réservoirs possédant chacun une salinité fixée (Fig. 2.8).

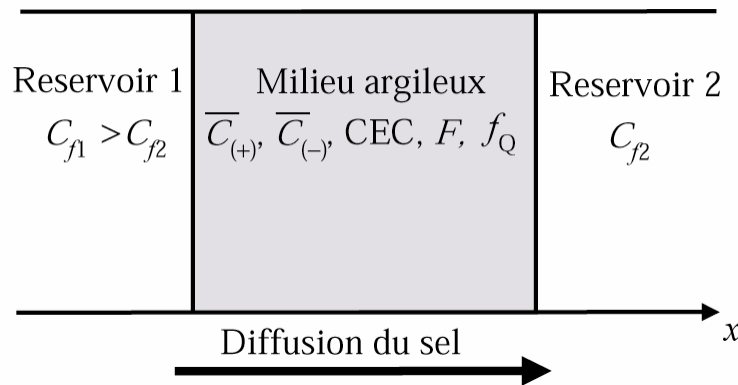


Fig. 2.8 – Représentation du milieu poreux argileux situé entre deux réservoirs lors de la diffusion du sel, selon Revil et Leroy (2004).

La salinité, de concentration C_f , est brutalement changée dans un des deux réservoirs, ce qui implique $\partial C_{(+)}/\partial x = \partial C_{(-)}/\partial x = \partial C_f/\partial x$. Le gradient de potentiel chimique $\partial \mu_{(\pm)}/\partial x$ devient alors, d'après l'équation (2.23) :

$$\frac{\partial \mu_{(\pm)}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_f}{\partial x}, \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial \mu_f}{\partial x} = k_b T \frac{\partial \ln C_f}{\partial x}. \quad (2.32)$$

En associant les équations (2.30), (2.31) et (2.32), nous obtenons :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{\sigma_{(\pm)}}{e^2} \left(k_b T \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} + (\pm 1) e \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \hat{\mathbf{x}}. \quad (2.33)$$

La densité de courant électrique \mathbf{J} (en A m^{-2}) est définie par :

$$\mathbf{J} = e(\mathbf{J}_{(+)} - \mathbf{J}_{(-)}). \quad (2.34)$$

La condition $\mathbf{J} = 0$ ainsi que les équations (2.29), (2.33) et (2.34) permettent de calculer le potentiel de membrane \mathbf{E}_m (en V m^{-1} ; Revil, 1999a) :

$$\mathbf{E}_m = - \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{\mathbf{J}=0}, \quad (2.35)$$

$$\mathbf{E}_m = \frac{k_b T}{e} \left(\frac{\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}}{\sigma} \right) \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (2.36)$$

$$\mathbf{E}_m = \frac{k_b T}{e} (T_{(+)} - T_{(-)}) \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (2.37)$$

$$\mathbf{E}_m = \frac{k_b T}{e} (2T_{(+)} - 1) \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (2.38)$$

où $T_{(+)} = \sigma_{(+)}/\sigma = 1 - T_{(-)}$ est le nombre de Hittorf macroscopique du cation, qui correspond à la fraction de courant électrique porté par les cations dans l'eau porale. Le paramètre $T_{(+)}$ est compris entre 1 où le milieu argileux agit comme une membrane semi-perméable "idéale" et $t_{(+)}$ (nombre de Hittorf microscopique du cation) où le milieu argileux n'agit plus comme une membrane semi-perméable pour les ions. A l'aide de l'équation (2.38) nous pouvons calculer le potentiel de jonction de fluides. Une perturbation saline, dans le cas d'un électrolyte binaire

symétrique (il n'y a pas de milieu poreux) implique $\bar{C}_{(+)} = \bar{C}_{(-)} = C_f$. Le facteur de formation électrique est égal à 1 d'après la loi d'Archie ($F = \phi^m$, avec m le facteur de cimentation) et l'équation (2.28) devient :

$$\sigma_{(\pm)} = e\beta_{(\pm)}C_f. \quad (2.39)$$

En remplaçant dans la relation (2.38) les contributions des ions à la conductivité électrique totale par leurs expressions données par l'équation (2.39), nous obtenons l'expression du potentiel de jonction de fluides \mathbf{E}_j :

$$\mathbf{E}_j = \frac{k_b T}{e} (2t_{(+)} - 1) \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (2.40)$$

$$t_{(+)} = \frac{\beta_{(+)}}{\beta_{(+)} + \beta_{(-)}}, \quad (2.41)$$

avec $t_{(+)}$ le nombre de Hittorf microscopique du cation. Le nombre de Hittorf microscopique du cation correspond à la fraction du courant électrique porté par le cation dans un électrolyte par rapport au courant électrique total lorsqu'un champ électrique est appliqué dans les conditions isothermes, isobares, et sans gradient de concentration ionique (Smits, 1968). Les nombres de Hittorf microscopiques du sodium ou du potassium sont quasiment invariants avec la salinité ($t_{(+)} = 0,38$ pour le sodium Na^+ dans une solution NaCl , et $t_{(+)} = 0,47$ pour le potassium K^+ dans une solution de KCl ; Revil et Glover, 1998b). En décomposant l'équation (2.38), nous obtenons le potentiel d'exclusion \mathbf{E}_e empêchant la séparation des charges due à l'exclusion anionique :

$$\mathbf{E}_m = \mathbf{E}_j + \mathbf{E}_e, \quad (2.42)$$

$$\mathbf{E}_m = \frac{k_b T}{e} [(2t_{(+)} - 1) + 2(T_{(+)} - t_{(+)})] \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}. \quad (2.43)$$

Le potentiel de membrane influence considérablement la migration des ions lorsque le milieu argileux est soumis à de fortes variations de la force ionique car il force les ions à migrer à la même vitesse. Sa détermination en fonction des propriétés intrinsèques du milieu poreux est nécessaire pour obtenir une bonne compréhension de la migration des espèces ioniques en réponse à un ou plusieurs gradients de potentiel chimique.

2.4.3 Le coefficient d'électrodifusion effectif du sel

Malusis et Shackelford (2002a) ont déterminé expérimentalement le coefficient de diffusion effectif du sel (KCl) en fonction de la salinité de l'eau porale d'une bentonite sodique non compactée. Ils observent une grande variation du coefficient de diffusion effectif du sel en fonction de la salinité, sur une plage de salinité variant entre 2×10^{-3} et $2,3 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ (Fig. 2.9). Le coefficient de diffusion effectif du sel augmente fortement, de $7,05 \times 10^{-11}$ à $2,14 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹, entre une salinité comprise entre 2×10^{-3} et environ 10^{-2} mol L⁻¹, et se stabilise sur la plage de salinité restante.

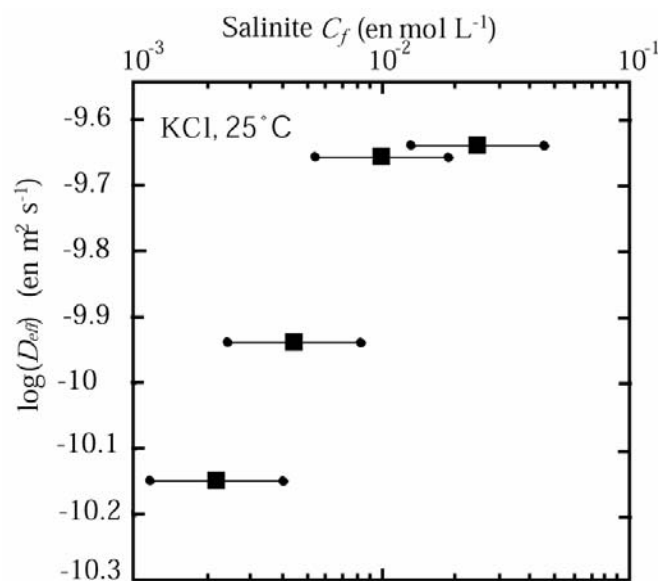


Fig. 2.9 – Coefficient de diffusion effectif du sel (KCl) en fonction de la salinité moyenne (moyenne arithmétique) de l'eau porale d'une bentonite sodique (d'après Malusis et Shackelford, 2002a). La porosité du matériau est égale à 70 %. Les points délimitant les barres représentent les salinités dans les réservoirs amont et aval de l'échantillon.

En utilisant les équations (2.33), (2.35), (2.36), et l'expression du flux ionique du sel $\mathbf{J}_d = 0,5 \times (\mathbf{J}_{(+)} + \mathbf{J}_{(-)})$, nous obtenons l'expression suivante (Revil et Leroy, 2004) :

$$\mathbf{J}_d = -D_{eff} \frac{\partial C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (2.44)$$

$$D_{eff} = \frac{2k_b T \sigma_{(+)} \sigma_{(-)}}{e^2 C_f \sigma}, \quad (2.45)$$

$$D_{eff} = \frac{2k_b T}{e C_f F} \left(\frac{\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} \beta_{(-)} \bar{C}_{(-)}}{\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} + \beta_{(-)} \bar{C}_{(-)}} \right), \quad (2.46)$$

où D_{eff} est le coefficient d'électrodifusion effectif du sel (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Nous avons donc déterminé l'expression du coefficient d'électrodifusion effectif du sel sans utiliser l'empirisme de l'approche propre à Malusis et Shackelford (2002a). Dans le cas de la diffusion du sel dans un milieu non chargé, $\bar{C}_{(+)} = \bar{C}_{(-)} = C_f$, et l'équation (2.46) permet de calculer le coefficient de diffusion effectif du sel correspondant à son coefficient d'autodiffusion divisé par le facteur de formation :

$$D_{eff} = \frac{2k_b T}{e F} \left(\frac{\beta_{(+)} \beta_{(-)}}{\beta_{(+)} + \beta_{(-)}} \right). \quad (2.47)$$

Cependant, l'équation (2.46) n'est pas exploitable si les concentrations respectives des cations et anions dans le milieu poreux argileux ne sont pas connues. Nous pouvons supposer que la répartition des cations et des anions satisfait à la condition d'équilibre de Donnan (Donnan, 1924) entre l'eau porale du milieu argileux et celle d'un réservoir fictif (Meyer et Sievers, 1936) :

$$y(y + A) = S^2, \quad (2.48)$$

avec y la concentration des anions mobiles, $y + A$ celle des cations mobiles, et S la salinité de l'eau interstitielle du réservoir fictif. L'eau interstitielle du réservoir fictif est localement à l'équilibre thermodynamique avec l'eau porale du milieu poreux argileux. Dans le premier chapitre du mémoire, nous avons montré que les milieux argileux comme les bentonites ou les argilites possèdent de fortes capacités de rétention, représentées par leur capacité d'échange cationique (CEC). L'excès de charges négatif par unité de volume de pores Q_V (en C m^{-3}), est déterminé par la relation :

$$Q_V = \rho_g \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) \text{CEC}. \quad (2.49)$$

Cependant, une grande partie de cet excès de charges est compensé par la couche de Stern (plus de 90 %, d'après Leroy et Revil, 2004). Ainsi, l'excès de charges par unité de volume de pores non compensé par la couche de Stern \bar{Q}_V est défini par :

$$\bar{Q}_V = (1 - f_Q) Q_V = (1 - f_Q) \rho_g \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) \text{CEC}, \quad (2.50)$$

avec f_Q la fraction des contre-ions contenus dans la couche de Stern par rapport à l'ensemble des contre-ions adsorbés (dans la couche de Stern et dans la couche diffuse; Revil et Leroy, 2004). L'électroneutralité est respectée à l'échelle du milieu poreux, ainsi :

$$\bar{C}_{(+)} = \bar{C}_{(-)} + \frac{\bar{Q}_V}{e}. \quad (2.51)$$

Comme $A = \bar{Q}_V/e$, et $S = C_f$, l'équation (2.48) devient :

$$\bar{C}_{(-)} \left(\bar{C}_{(-)} + \frac{\bar{Q}_V}{e} \right) = C_f^2. \quad (2.52)$$

La solution de l'équation (2.52) est alors :

$$\bar{C}_{(-)} = \sqrt{C_f^2 + \frac{\bar{Q}_V^2}{4e^2}} - \frac{\bar{Q}_V}{2e}, \quad (2.53)$$

Nous pouvons aussi calculer la concentration des cations dans le milieu argileux d'après la condition d'électroneutralité établie à l'équation (2.51) :

$$\bar{C}_{(+)} = \sqrt{C_f^2 + \frac{\bar{Q}_V^2}{4e^2}} + \frac{\bar{Q}_V}{2e}. \quad (2.54)$$

A l'aide des équations (2.46), (2.53), (2.54), et de la valeur du paramètre f_Q estimée par notre modèle de triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004), nous déterminons le coefficient

d'électrodifusion effectif du sel en fonction de la salinité du réservoir fictif et le comparons aux données expérimentales de Malusis et Shackelford (2002a) (Fig. 2.10). Le coefficient d'électrodifusion effectif du sel calculé par le modèle est en accord avec les données expérimentales. Il augmente en fonction de la salinité du réservoir fictif. Nous remarquons de plus qu'il est supérieur à la valeur du coefficient de diffusion effectif du sel dans le cas d'un milieu poreux non chargé pour une salinité égale à environ 10^{-2} mol L⁻¹. Nous expliquerons plus en détail ces remarques dans le chapitre 5.

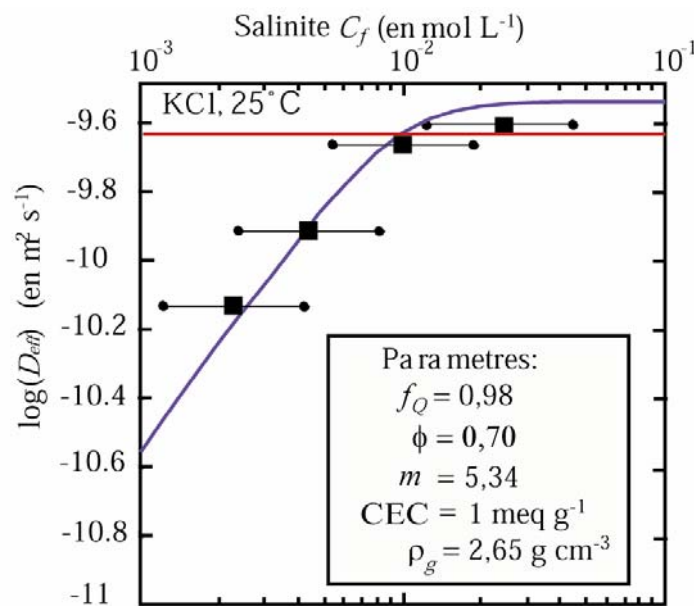


Fig. 2.10 – Coefficient d'électrodifusion effectif du sel dans une bentonite sodique en fonction de la salinité du réservoir fictif. Comparaison entre le modèle de Revil et Leroy (2004) représenté par les traits continus bleus et les données expérimentales de Malusis et Shackelford (2002a). La droite en rouge correspond à la valeur du coefficient de diffusion effectif du sel calculée dans un milieu poreux non chargé.

2.5 Conclusion

Les modèles de diffusion utilisés par de nombreux auteurs (e.g., Choi et Oscarson, 1996; Melkior et al., 2004; Sato et Miyamoto, 2004) relèvent de considérations empiriques et ne sont applicables que dans des cas très limités, où la force ionique reste constante dans le milieu poreux. Or, les argilites du Callovo-Oxfordien ou les bentonites MX-80 peuvent être soumises à des sauts de salinité significatifs, à l'origine des phénomènes de couplage (potentiel de membrane, électroosmose). Les modèles de transport capables de décrire convenablement les phénomènes de couplage sont mécanistiques. Ils considèrent que l'état

thermodynamique du milieu reste au voisinage de l'état d'équilibre thermodynamique. Les propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution influencent directement la diffusion des ions dans le milieu poreux argileux. Le modèle de transport établi par Revil et Leroy (2004) tient compte des propriétés de la triple couche électrique et permet ainsi, dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, de prédire la variation du coefficient d'électrodifusion effectif du sel en fonction de la force ionique du milieu. Nous allons maintenant présenter nos travaux à propos de la triple couche électrique.

Chapitre 3

Modèle de triple couche électrique

3.1 Introduction

L'excès de charges à la surface des minéraux argileux, généralement négatif, combiné avec leurs grandes surfaces spécifiques est à l'origine du couplage existant entre les forces et les flux thermodynamiques dans les matériaux riches en minéraux argileux. Par exemple, un gradient de potentiel électrique macroscopique génère dans ces milieux un flux du fluide (électroosmose) en plus d'une densité de courant électrique, et un gradient de pression hydrostatique crée une densité de courant électrique (électrofiltration) accompagné d'un flux du fluide. Les propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution influencent la migration des ions sous l'effet d'une perturbation ionique, électrique, hydrique, ou thermique. Dans ce chapitre, nous expliquerons nos travaux concernant la modélisation de l'interface minéral/solution des minéraux argileux en utilisant le modèle de triple couche électrique (Van Olphen, 1977).

3.2 Propriétés de surface des minéraux argileux

Nous présenterons dans ce chapitre les caractéristiques des minéraux argileux tirés des ouvrages de Grim (1968) et de Sposito (1984). Les minéraux argileux sont constitués d'un grand nombre de feuillets argileux liés entre eux par des forces de liaison dépendant du type

d'argile. Les argiles sont des phyllosilicates. Chaque feuillet élémentaire est constitué de plusieurs unités structurales, soit :

- d'une succession de tétraèdres de silicium, d'octaèdres d'aluminium, et de tétraèdres de silicium, pour une épaisseur totale de 1 nm (argile 2:1; Fig. 3.1a), dans le cas de l'illite et de la smectite. Les substitutions isomorphiques sont responsables d'un déficit de charges négatif et permanent dans la maille cristalline. Le déficit de charges a une origine tétraédrique pour l'illite et octaédrique pour la smectite.

Si les substitutions ont lieu dans un tétraèdre, comme dans le cas de l'illite, alors le déficit de charges dû aux substitutions isomorphiques est situé principalement sur les trois oxygènes basaux du tétraèdre. La fraction de charges par oxygène est ainsi élevée, et favorise les interactions fortes entre les cations de l'eau porale et les sites de surface (formation de complexes cationiques de sphère interne). L'illite possède ainsi une forte proportion d'ions K^+ au niveau des surfaces basales, entre les feuillets (espace interfoliaire), non échangeables et non hydratés. Ces ions K^+ renforcent les liaisons.

Si les substitutions ont lieu dans la couche octaédrique, comme dans le cas de la smectite, alors la fraction de charges par oxygène est faible, et favorise les interactions faibles (interactions électrostatiques, ponts hydrogènes). Les molécules d'eau associées aux cations alcalins et alcalino-terreux (formation de complexes cationiques de sphère externe) s'insèrent dans l'espace interfoliaire, et peuvent augmenter significativement l'épaisseur de la particule. L'espace interfoliaire des smectites possède une épaisseur située entre 12,30 Angströms et 25,17 Angströms (trois couches d'eau; Muurinen, 1994) suivant le nombre de cations adsorbés. Les quasi cristaux de smectite sont en forme de "nid d'abeilles" et ont une taille très variable.

- d'une succession de tétraèdres de silicium, et d'octaèdres d'aluminium pour une épaisseur totale de 0,7 nm (argile 1:1; Fig. 3.1b). C'est le cas de la kaolinite. Les substitutions isomorphiques (par exemple, remplacement de l'aluminium Al^{3+} par le fer Fe^{2+} dans les octaèdres d'aluminium) dans la maille cristalline sont très rares. Les octaèdres d'aluminium et les tétraèdres de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Certains sommets des couches octaédriques et tétraédriques ne présentent pas de liaison et forment ainsi des groupes hydroxyles. Le déficit de charges est donc principalement dû aux groupes hydroxyles situés sur les plans latéraux. Les feuillets sont reliés entre eux grâce aux forces de cohésion (forces de Van der Waals) et éventuellement grâce aux ponts hydrogènes entre les hydroxyles

de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. Les cristallites de kaolinite, qui correspondent à des empilements de feuillets, ont une forme pseudo-hexagonale et une longueur d'environ 1 micromètre (Sammartino, 2001).

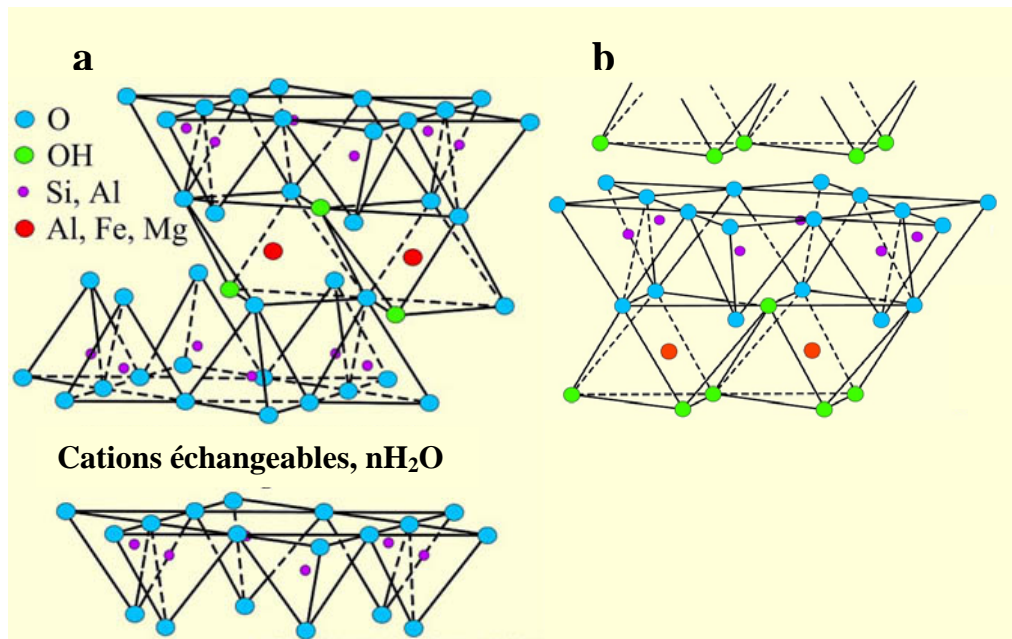


Fig. 3.1 – Constitution des feuillets élémentaires des argiles. **a.** Le feuillet élémentaire de la smectite est constitué d'une succession de tétraèdres de silicium, d'octaèdres d'aluminium, et de tétraèdres de silicium. L'espace interfoliaire est composé de cations hydratés. **b.** Le feuillet élémentaire de la kaolinite est constitué d'une succession de tétraèdres de silicium et d'octaèdres d'aluminium (modifié d'après Grim, 1968).

Les groupes hydroxyles, présents sur les faces latérales des argiles 1:1 et 2:1 (Fig. 3.2), sont chargés à la surface du minéral, et sont sensibles à la variation du pH de l'eau porale (groupe amphotère). Il existe aussi des réactions d'adsorption spécifique, situées sur les faces latérales, de certains ions de l'eau porale (par exemple le sodium Na^+). Ces adsorptions se produisent sur les sites où les valences des atomes du réseau ne sont pas toujours compensées.

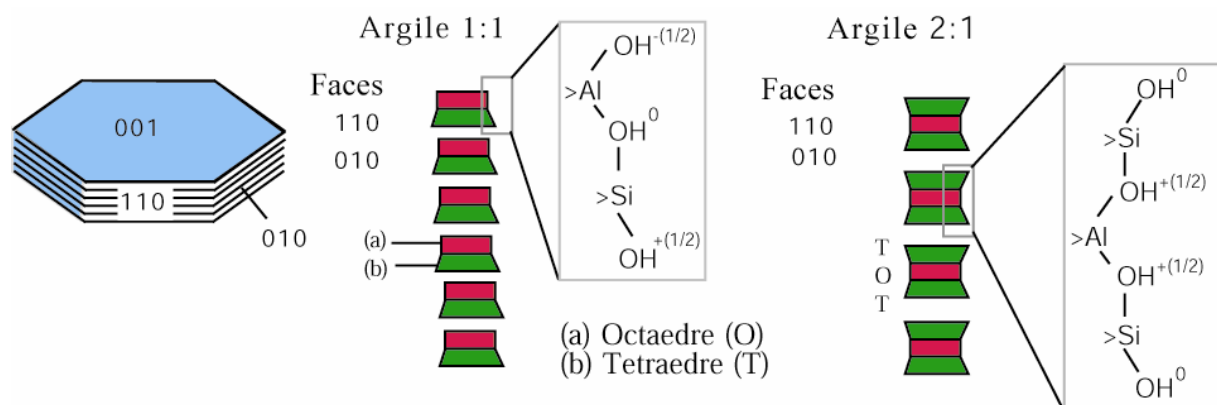


Fig. 3.2 – Sites de surface aluminols, $>Al-OH$, et silanols, $>Si-OH$, en bordure de feuillet pour une kaolinite, et sites de surface silanols pour une smectite.

3.3 Modélisation de l'interface minéral/solution

3.3.1 Le modèle de Helmholtz

L'excès de charges à la surface des minéraux argileux est à l'origine des réactions de complexation entre les sites de surface et les ions de l'eau porale afin d'assurer l'électroneutralité du milieu (matrice solide et eau porale). La double couche électrique consiste en deux régions de charge opposée. Le premier et le plus simple modèle de double couche électrique est apparu avec Helmholtz (1879). Le modèle d'interface correspond à un condensateur moléculaire constitué par deux plans parallèles de charge contraire. Les ions en solution non hydratés et adsorbés forment une monocouche pour compenser l'excès de charges à la surface de la matrice solide. La variation de potentiel électrique est linéaire entre ces deux plans. Le modèle de Helmholtz n'est pas suffisant pour représenter l'interface minéral/solution. A cet effet, Gouy (1910) et Chapman (1913) élaborèrent la théorie de la double couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman).

3.3.2 Les modèles de double couche électrique

Le modèle de Gouy-Chapman considère une couche de surface constituée des espèces adsorbées et fixées, et une couche diffuse constituée principalement des contre-ions hydratés, mobiles, et attirés à la surface par interaction électrostatique. L'interface est plane et l'épaisseur de la couche diffuse est inversement proportionnelle à la force ionique I de l'électrolyte libre. Elle est déterminée par la longueur de Debye χ (Annexe 1) (en m) :

$$\chi = \sqrt{\frac{\varepsilon k_b T}{\sum_i z_i^2 C_i^0 e^2}}, \quad (3.1)$$

$$\chi = \sqrt{\frac{\varepsilon k_b T}{2 I e^2}}, \quad (3.2)$$

avec C_i^0 la concentration des ions (en mol L⁻¹) dans l'électrolyte libre non perturbée par la couche diffuse, et ε la constante diélectrique du milieu (en F m⁻¹). Par exemple, pour une force ionique de 10⁻² mol L⁻¹ et une température de 298 K, l'épaisseur de la couche diffuse vaut 3,09 nm et pour une force ionique de 10⁻⁵ mol L⁻¹ avec la même température, elle vaut 97,83 nm. Nous considérons que la constante diélectrique ε du milieu est égale à la constante

diélectrique de l'eau ϵ_f ($\epsilon_f \sim 81 \epsilon_0$; ϵ_0 est la permittivité du vide et vaut $\sim 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$). La distribution des ions suit la loi de Poisson-Boltzmann (Annexe 1). Cependant, ce modèle ne décrit pas convenablement la répartition des ions adsorbés à la proximité immédiate des parois chargées. Il suppose que la couche diffuse peut s'approcher à une distance quasi nulle de la matrice solide.

Stern (1924) associe le modèle de Helmholtz et celui de la couche diffuse. Il suppose une couche compacte d'ions hydratés immobiles d'épaisseur minimale équivalente à leur rayon ionique (couche de Stern) et une couche diffuse. Le lieu des centres des ions de la couche de Stern correspond au plan externe de Helmholtz (en anglais, "Outer Helmholtz Plane", OHP). Ce modèle est nommé modèle de Gouy-Chapman-Stern.

3.3.3 Le modèle de triple couche électrique

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern considère que les ions adsorbés à la proximité immédiate des parois chargés subissent une attraction électrostatique. Dans ce modèle, les ions situés dans la couche de Stern subissent une adsorption non spécifique. Grahame (1947) modifie le modèle de Gouy-Chapman-Stern en tenant compte de l'adsorption spécifique des ions dans la couche de Stern. Les molécules d'eau sont aussi adsorbées à la surface du solide. Le lieu des centres des espèces adsorbées spécifiquement est le plan interne de Helmholtz (en anglais, "Inner Helmholtz Plane", IHP). La couche de Stern est donc limitée par les plans internes et externes de Helmholtz. Ce modèle est nommé modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame ou modèle de triple couche électrique.

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame est donc constitué d'une couche de Stern modélisée suivant deux condensateurs moléculaires où la variation du potentiel électrique est linéaire (Fig. 3.3), et d'une couche diffuse où la variation du potentiel électrique suit une loi exponentielle (Annexe 1). Les ions dans la couche de Stern sont immobiles et ceux dans la couche diffuse ont une mobilité proche de leur mobilité dans l'électrolyte libre (Hunter, 1981).

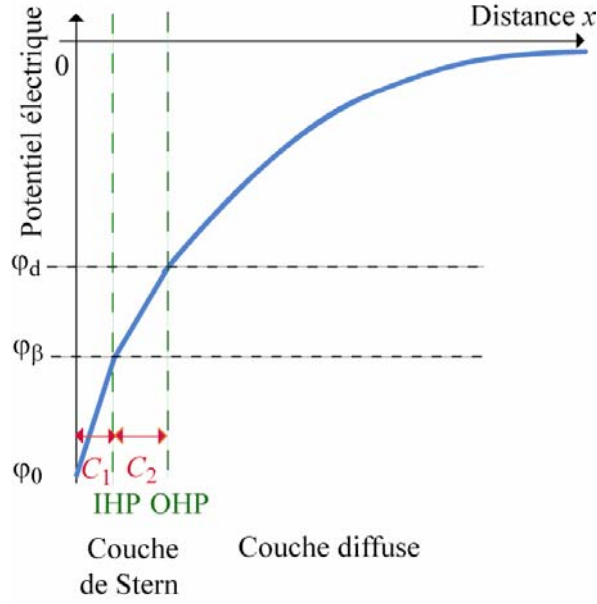


Fig. 3.3 – Variation du potentiel électrique en fonction de la distance solide/solution x dans le modèle de triple couche électrique. Celui-ci varie linéairement dans les deux condensateurs de capacités C_1 et C_2 formant la couche de Stern, et de manière exponentielle dans la couche diffuse.

Au niveau des sites de surface, il y a une densité surfacique de charge σ_0 (en $C\ m^{-2}$), donnée par l'équation (Hunter, 1981) :

$$\sigma_0 = -\varepsilon_1 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}, \quad (3.3)$$

avec φ le potentiel électrique (en V) et ε_1 la constante diélectrique située pour $0 < x < x_1$, x_1 étant la position du plan interne de Helmholtz (IHP). Entre les sites de surface et le plan interne de Helmholtz ($0 < x < x_1$), il n'y a pas de charges électriques, et donc d'après l'équation (3.3) :

$$\frac{d}{dx} \left(-\varepsilon_1 \frac{d\varphi}{dx} \right) = 0. \quad (3.4)$$

Le produit $-\varepsilon_1 d\varphi/dx$ est constant dans la zone étudiée, et est considéré égal à la densité surfacique de charge σ_0 . En intégrant l'équation (3.4), nous obtenons :

$$\varphi_0 - \varphi_\beta = \frac{\sigma_0 x_1}{\varepsilon_1}, \quad (3.5)$$

$$\varphi_0 - \varphi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1}, \quad (3.6)$$

où φ_0 est le potentiel électrique au niveau des sites de surface, φ_β est la potentiel électrique au niveau du plan interne de Helmholtz et C_1 est la capacitance pour $0 < x < x_1$ (en F m⁻²). En appliquant le même raisonnement dans la deuxième sous-couche, c'est-à-dire pour $x_1 < x < x_2$, nous trouvons :

$$\varphi_\beta - \varphi_d = -\frac{\sigma_d(x_2 - x_1)}{\varepsilon_2}, \quad (3.7)$$

$$\varphi_\beta - \varphi_d = -\frac{\sigma_d}{C_2}, \quad (3.8)$$

où φ_d est le potentiel électrique au niveau du plan externe de Helmholtz, C_2 est la capacitance pour $x_1 < x < x_2$ (en F m⁻²), et σ_d est la densité surfacique de charge dans la couche diffuse donnée par l'équation (A.25) (Annexe 1). La couche de Stern est ainsi modélisée suivant deux condensateurs moléculaires de permittivité électrique différente. Dans le modèle de triple couche électrique, la condition d'électroneutralité est respectée :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0, \quad (3.9)$$

avec σ_β la densité surfacique de charge au niveau du plan interne de Helmholtz.

Lorsque le milieu poreux chargé est soumis à un gradient de potentiel électrique macroscopique ou à un gradient de pression fluide, l'électrolyte rentre en mouvement, et le déplacement relatif du fluide par rapport à la surface des minéraux est à l'origine d'un plan de cisaillement où la vitesse du fluide est nulle. Le potentiel électrique situé sur ce plan est appelé potentiel zéta, ζ . Dans le cas des minéraux argileux, Revil et Leroy (2001) ont montré que le potentiel zéta peut être assimilé au potentiel électrique situé au niveau du plan externe de Helmholtz. Le potentiel zéta, pour les argiles, est négatif dans le cas d'un pH basique et d'une force ionique de l'électrolyte modérée (inférieure à 1 mol L⁻¹; Avena et De Pauli, 1998; Alkafef et al., 1999). Le potentiel zéta est un paramètre clef pour caractériser les phénomènes électrocinétiques (par exemple, l'électroosmose ou l'électrofiltration) dans les argiles lorsque la taille de la couche diffuse est faible devant la taille des pores. Ce potentiel électrique est généralement déterminé par les mesures de mobilité électrophorétique où la suspension colloïdale est soumise à un champ électrique.

Les réactions de complexation entre les différents sites de surface des minéraux argileux et les ions de l'eau poreuse ne sont pas encore exactement connues (Tournassat et al., 2004), malgré de nombreuses études de caractérisation du solide (e.g., Sposito, 1984; Koretsky et al., 1998; Sposito et al., 1999; Tamura et al., 2001) par les techniques spectroscopiques, diffractométriques, et microscopiques. La variété des différents modèles thermodynamiques pour caractériser un minéral de montmorillonite est très importante. Cependant, de nombreux modèles supposent les sites aluminols et silanols comme constituants principaux des sites de surface réagissant sur les faces latérales du minéral, et les sites d'échange d'ions alcalins, comme le sodium, au niveau des faces basales (e.g., Stadler et Schindler, 1993; Kulik et al., 2000).

3.4 Présentation de l'article "A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals", Journal of Colloid and Interface Science, 2004.

3.4.1 Introduction

Le modèle de triple couche électrique que nous avons développé est appliqué dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique (possédant une salinité NaCl). La détermination des densités de sites de surface se base sur la représentation cristallographique des minéraux argileux. Notre modèle considère les sites de surface silanols et aluminols. Nous incluons aussi les sites de surface $>\text{Si}-\text{O}-\text{Al}<$ portant une charge négative nette et représentant des sites d'adsorption préférentiels vis-à-vis des cations de l'eau poreuse (le sodium dans notre cas). Ce sont Avena et De Pauli qui mettent en évidence la présence de ces sites de surface pour des alumino-silicates synthétiques (Avena et De Pauli, 1996) et pour la montmorillonite (Avena et De Pauli, 1998). La montmorillonite, appartenant à la famille des smectites, est le principal constituant argileux des bentonites et l'un des principaux constituants argileux avec l'illite des argilites. Avena et De Pauli (1996, 1998) ne calculent pas les densités de sites de surface à partir de la représentation cristallographique des minéraux, et ne font pas la distinction entre les sites aluminols et silanols dans leur modèle (à l'instar d'autres auteurs, comme Sondi et Pravdic, 1996). Ils exploitent les modèles de double et triple couche électrique pour retrouver les mesures de titration potentiométrique (détermination de la

densité surfacique de charge à la surface du minéral) et de mobilité électrophorétique (détermination du potentiel zéta).

Dans l'article présenté dans ce chapitre, nous faisons la distinction entre la kaolinite, l'illite et la smectite. Dans le cas de la smectite, nous considérons uniquement les sites de surface silanols $>\text{Si}-\text{OH}$ et les sites $>\text{Si}-\text{O}-\text{Al}<$ dont la charge est variable en fonction du pH. Nous prenons en compte aussi l'excès de charges permanent et négatif dû aux substitutions isomorphiques. Afin d'optimiser les paramètres du modèle, nous cherchons à réduire la fonction coût entre le potentiel zéta calculé et le potentiel zéta observé grâce à la méthode du Simplex (Caceci et Cacheris, 1984). Le Simplex est un algorithme d'optimisation permettant de trouver le minimum local d'une fonction coût correspondant à l'écart quadratique entre les données observées et les valeurs calculées. Pour n paramètres, l'algorithme calcule une figure géométrique à $(n + 1)$ sommets appelée le Simplex, d'après les valeurs des paramètres à priori. La fonction coût est calculée pour chacun des sommets. Ensuite, elle est comparée entre les sommets, afin de déterminer le sommet possédant la plus faible fonction coût (le meilleur Simplex), et celui possédant la plus grande fonction coût (le pire Simplex). Une nouvelle position des sommets dans l'espace des paramètres est ensuite déterminée afin de converger le plus rapidement possible vers le minimum local de la fonction coût.

A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals

P. Leroy and A. Revil*

Department of Hydrogeophysics and Porous Media, CNRS-CEREGE, Aix-en-Provence, France

Received 16 May 2003; accepted 4 August 2003

Abstract

We propose an electrical triple-layer model (TLM) to describe the electrochemical properties of clay minerals. This model includes a speciation model of the active crystallographic surface sites plus a classical description of the Stern and diffuse layers. In addition to the surface charges associated with the surface groups (aluminols, silanols, and $>\text{Al}-\text{O}-\text{Si}<$ sites), the model takes into account the degree of isomorphic substitution rate inside the crystalline network. The model computes both the ζ potential and the low-frequency (few kHz) surface conductivity as these two properties are equally important to interpret electrokinetic properties of colloids and clay-rich porous materials. For surface conductivity, the model comprises two contributions; one is associated with the Stern layer (dynamic Stern layer) and the second is associated with the excess of counterions located in the diffuse Gouy–Chapman layer. The parameters of the TLM model are optimized using the Simplex algorithm. Comparison between the model and the experimental data shows good agreement for a reasonable choice of parameters close to the a priori values determined from quartz and gibbsite. Surface conductivity of smectite appears rather independent of salinity, while for kaolinite, surface conductivity increases with salinity. In both cases, the Stern layer contribution to surface conductivity dominates but the contribution associated with the diffuse layer cannot be neglected.

© 2003 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The study of the electrochemical properties of the clay/water interface is important to understand a large number of properties of clay-rich porous media and colloidal suspensions of clays [1–6]. Recently, the study of the electrochemical behavior of the mineral/water interface has also attracted the attention of geophysicists who try to use measurements of electrokinetic signals to map groundwater flow [7,8]. A second family of applications concerns dielectric spectroscopy of porous materials [9], with applications, for example, to the detection of contaminants at the pore water/minerals interface [10]. In addition, the understanding of the electrokinetic properties of bentonite and low-porosity shales (e.g., electro- and thermo-osmosis) could be important in the study of the migration of ionic species around waste repositories [11].

Even if there are a significant number of papers dedicated to the study of surface properties of clays, there are few models which specifically address a speciation model

based on crystallographic considerations (exception made of the works of Avena and De Pauli [4,5] based on a double-layer model approach with a complexation model somewhat different from that used here). In this paper, we propose a unified model of the electrochemical properties of clay minerals using the electrochemical triple-layer model (TLM) concepts [12] with special focus on ζ potential and surface conductivity as these two parameters are extremely important in evaluating electrokinetic properties at the macroscopic scale [13,14]. We show that with a reasonable choice of parameters, this model can be applied to both 1:1 (e.g., kaolinite) and 2:1 (e.g., smectite) clay minerals.

2. Short background on clay minerals

We first describe briefly 1:1 (e.g., kaolinite) and 2:1 (e.g., smectite) clay minerals (Fig. 1). Kaolinite particles are built by a series of (TO) layers (1:1 clay), the elementary layer being made of one tetrahedral (T) Si sheet associated with one Al octahedral (O) sheet (Fig. 1). The formula of ideal kaolinite is $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. The unit cell parameters of a perfect kaolinite hexagonal crystal are

* Corresponding author.

E-mail address: revil@cerege.fr (A. Revil).

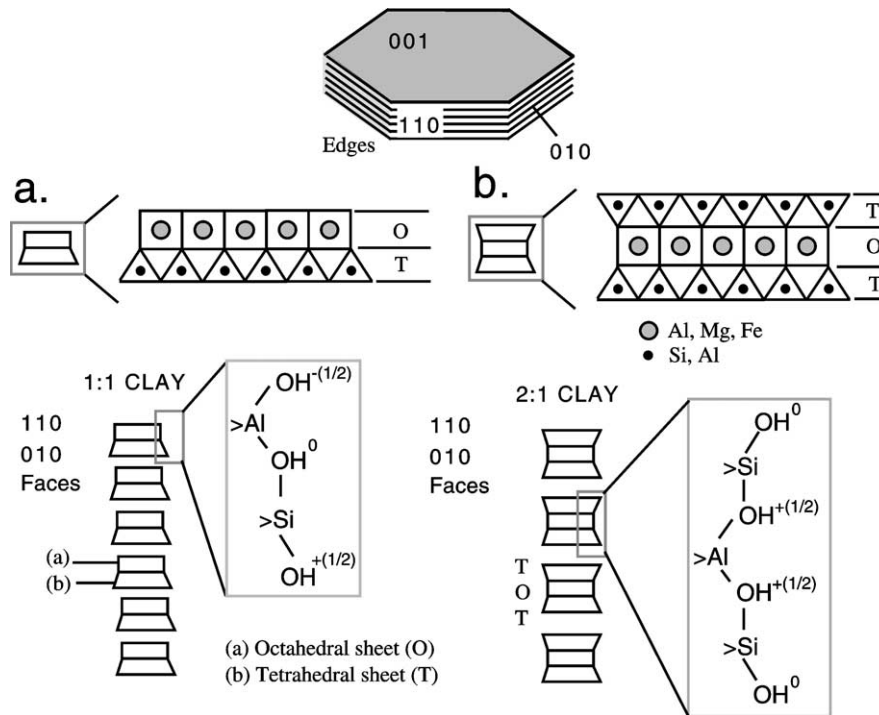


Fig. 1. Active surface sites at the edge of (a) 1:1 clays (e.g., kaolinite) and (b) 2:1 clays (e.g., smectite). Note the difference in surface sites densities and types on the edge of the mineral ($\{110\}$ and $\{010\}$ planes).

$a = 0.5139$ nm, $b = 0.8932$ nm, $c = 0.7371$ nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, and $\beta = 104.8^\circ$ [14]. The volume of this elementary cell is $(abc \sin \beta) = 0.3271$ nm³, its molecular weight is 516.4 g M⁻¹, and therefore its density is equal to $\rho_g = 2620$ kg m⁻³. The edges of such a crystal present different types of surface sites including aluminol $>\text{Al}-\text{OH}$, silanol $>\text{Si}-\text{OH}$, and $>\text{Si}-\text{O}-\text{Al}<$ sites (where $>$ stands for the mineral framework) (Fig. 1).

Smectite particles are built of a succession of dioctahedral (TOT) layers (2:1 clay, Fig. 1). The formula of ideal smectite is $(\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ where n is the number of H_2O interlayered between the (TOT) layers. However, smectite always differs from this ideal formula because of isomorphic substitution of Si^{4+} by Al^{3+} in the silica tetrahedra and Al^{3+} by Fe^{2+} and/or Mg^{2+} in the octahedral layer of the crystal lattice. Most of the isomorphic substitutions occur in the octahedral (gibbsite) sheet, whereas the substitution Al^{3+} for Si^{4+} in the silica tetrahedra appears to be limited to less than about 15% [15]. Grim [15, p. 18] notes that the substitutions in the smectite lattice always result in ~ 0.66 net negative charge per unit cell. For Montmorillonite, the mean cell parameters are $a = 0.517$ nm, $b = 0.894$ nm, $c = 0.995$ nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, and $\beta = 100^\circ$ [16, p. 195]. Then the volume of this elementary cell is $(abc \sin \beta) = 0.453$ nm³, and therefore the equivalent charge density per unit volume is about 1.5 elementary negative charges/nm³. Assuming that the surface charge density is equal to this bulk charge density, the surface charge density of smectite is roughly equal to $Q_i = 1.5$ negative charges/nm² in agreement with the range (1–2 charges/nm²) measured by Besson et al. [17, p. 20].

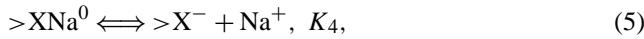
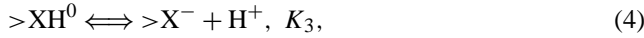
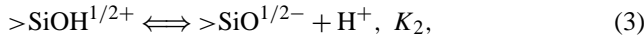
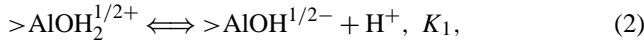
The surface properties of smectites are controlled by these isomorphic substitutions in the crystalline framework and by the protonation/deprotonation of the silanol surface groups at the edge of the crystal (Fig. 1). In principle, there are no aluminol surface groups present on the edges of a smectite grain (Fig. 1) and the basal $\{001\}$ plane carries only siloxane $>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}<$ surface sites. These siloxane sites will be considered hereafter inert.

3. Unified TLM model

Clay particles are here assumed to be in contact with a simple supporting 1:1 electrolyte like NaCl (or KCl). We assume that the addition of HCl (and/or NaOH) controls the pH of the bulk pore water. We denote C_f the salinity of the supporting electrolyte and C_a and C_b the acid and base concentrations, respectively. The water dissociation reaction is $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$, and the water dissociation constant is $K_f = 10^{-13.8}$ at 25 °C ($pK_f = -\log_{10} K_f$). The pH is defined as $\text{pH} = \log_{10} C_{\text{H}^+}^f$ if we neglect the difference between activity and concentration. Under these very simple conditions, the pH in the bulk pore water is obtained by solving

$$(C_{\text{H}^+}^f)^2 + (C_b - C_a)C_{\text{H}^+}^f - K_f = 0, \quad (1)$$

directly derived from the electroneutrality equation. We assume the surface complexation reactions on the $\{010\}$ and $\{110\}$ planes of clay minerals are



where K_1 , K_2 , K_3 , and K_4 are the equilibrium constants of reactions (2)–(5), $>$ refers to the crystalline framework, and $>\text{X}$ stands for the surface sites $>\text{Al-O-Si}<$ (Fig. 1), which carry a net (-1) negative charge [4,18] counterbalanced by a proton in Fig. 1 to form the neutral $>\text{Al-OH-Si}<$ species. We have neglected the speciation of the $>\text{Si-O-Si}<$ and $>\text{Al-O-Al}<$ groups in our model as they are considered relatively inert. Adsorption of Na^+ occurs at the surface of the $>\text{Al-O-Si}<$ sites as proposed by Casey and Bunker [19]. We show later that the amount of sites $>\text{XH}^0$ and $>\text{AlOH}^{1/2-}$ is extremely small.

Our model differs from the model proposed by previous authors ([4,6] and references therein), who considered only one type of hydroxyl site, $>\text{S-OH}$, characterized by a single equilibrium constant (1-pK model). In our model, we consider separately aluminol and silanol surface groups (plus isomorphic substitutions). This distinction is made because of the very different behavior of these two types of surface sites (very different pK as shown in Table 1) as shown later in this paper.

The availability of the surface sites introduced by the chemical reactions (2)–(5) at the surface of the $\{010\}$ and $\{110\}$ planes can be described by the conservation equations for the three types of sites and the mass action law applied to (2)–(5). Solving these equations, we obtain the concentrations of the different surface sites,

$$\Gamma_{\text{AlOH}}^0 = \Gamma_1^0 / A, \quad (6)$$

$$\Gamma_{\text{AlOH}_2}^0 = \frac{\Gamma_1^0}{A} \left(\frac{C_{\text{H}^+}^f}{K_1} \right) \exp \left(-\frac{e\varphi_0}{k_b T} \right), \quad (7)$$

$$\Gamma_{\text{SiO}}^0 = \frac{\Gamma_2^0}{B}, \quad (8)$$

$$\Gamma_{\text{SiOH}}^0 = \frac{\Gamma_2^0}{B} \left(\frac{C_{\text{H}^+}^f}{K_2} \right) \exp \left(-\frac{e\varphi_0}{k_b T} \right), \quad (9)$$

$$\Gamma_{\text{X}}^0 = \frac{\Gamma_3^0}{C}, \quad (10)$$

$$\Gamma_{\text{XH}}^0 = \frac{\Gamma_3^0}{C} \left(\frac{C_{\text{H}^+}^f}{K_3} \right) \exp \left(-\frac{e\varphi_\beta}{k_b T} \right), \quad (11)$$

$$\Gamma_{\text{XNa}}^0 = \frac{\Gamma_3^0}{C} \left(\frac{C_{\text{Na}^+}^f}{K_4} \right) \exp \left(-\frac{e\varphi_\beta}{k_b T} \right), \quad (12)$$

where A , B , and C are given by

$$A \equiv 1 + \frac{C_{\text{H}^+}^f}{K_1} \exp \left(-\frac{e\varphi_0}{k_b T} \right), \quad (13)$$

$$B \equiv 1 + \frac{C_{\text{H}^+}^f}{K_2} \exp \left(-\frac{e\varphi_0}{k_b T} \right), \quad (14)$$

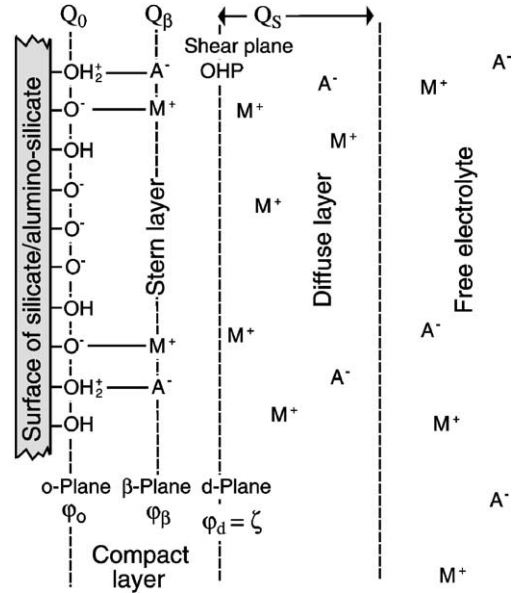


Fig. 2. Sketch of the electrical triple-layer model as suggested by Davis et al. [28]. The symbol M represents the metal cation (e.g., Na^+ or K^+) and A the anion (e.g., Cl^-). OHP represents the outer Helmholtz plane, which coincides here with the shear plane where the ζ potential is defined.

$$C \equiv 1 + \left(\frac{C_{\text{H}^+}^f}{K_3} + \frac{C_{\text{Na}^+}^f}{K_4} \right) \exp \left(-\frac{e\varphi_\beta}{k_b T} \right), \quad (15)$$

where e is the elementary charge, T is the temperature (in degree K), k_b is the Boltzmann's constant, Γ_i^0 is the surface site density of site i , Γ_1^0 , Γ_2^0 , and Γ_3^0 (in sites per nm^2) are the total surface site densities of the three type of sites introduced above (aluminol, silanol, and $>\text{Si-O-Al}<$ groups, respectively), and φ_0 and φ_β are the electrical potentials at the mineral surface (0 plane) and at the β plane, respectively (Fig. 2). The resulting mineral surface charge density, Q_0 , and the charge density in the Stern layer, Q_β (in C m^{-2}), are found by summing the surface densities of charged surface groups. According to our complexation model, this yields

$$Q_0 = e \left[\frac{1}{2} (\Gamma_{\text{AlOH}_2}^0 + \Gamma_{\text{SiOH}}^0 - \Gamma_{\text{AlOH}}^0 - \Gamma_{\text{SiO}}^0) - \Gamma_3^0 \right] + Q_i, \quad (16)$$

$$Q_\beta = e (\Gamma_{\text{XH}}^0 + \Gamma_{\text{XNa}}^0), \quad (17)$$

where Q_i represents the equivalent surface site density associated with (structural) isomorphic substitutions inside the crystalline network and assumed independent of pH and salinity. The total charge density of the mineral surface is $Q_S^0 \equiv Q_0 + Q_\beta$. This yields

$$Q_S^0 = e \left[\frac{1}{2} (\Gamma_{\text{AlOH}_2}^0 + \Gamma_{\text{SiOH}}^0 - \Gamma_{\text{AlOH}}^0 - \Gamma_{\text{SiO}}^0) + \Gamma_{\text{XH}}^0 + \Gamma_{\text{XNa}}^0 - \Gamma_3^0 \right] + Q_i. \quad (18)$$

Using Eqs. (6)–(15), the surface charge density on the 0 and β planes can be related explicitly to the potentials of these planes by

$$Q_0 = \frac{e}{2} \left[\frac{\Gamma_1^0}{A} \left(\frac{C_{H^+}^f}{K_1} \exp\left(-\frac{e\varphi_0}{k_b T}\right) - 1 \right) + \frac{\Gamma_2^0}{B} \left(\frac{C_{H^+}^f}{K_2} \exp\left(-\frac{e\varphi_0}{k_b T}\right) - 1 \right) - 2\Gamma_3^0 \right] + Q_i, \quad (19)$$

$$Q_\beta = \Gamma_3^0 e \frac{1}{C} \left(\frac{C_{H^+}^f}{K_3} + \frac{C_{Na^+}^f}{K_4} \right) \exp\left(-\frac{e\varphi_\beta}{k_b T}\right). \quad (20)$$

The electroneutrality equation for the TLM model is

$$Q_S + Q_S^0 = 0. \quad (21)$$

This equation corresponds to the equilibrium condition of the TLM model. In addition, the electrical potentials on the 0, β , and d planes (Fig. 2) are related by the series capacitor model, which is a classical approach in the context of the TLM theory [12],

$$\varphi_0 - \varphi_\beta = Q_0 / C_1, \quad (22)$$

$$\varphi_\beta - \varphi_d = -Q_S / C_2, \quad (23)$$

where C_1 and C_2 (in F m^{-2}) are the (constant) integral capacities of the inner and outer parts of the Stern layer, respectively. We consider that the ζ potential determined in electrokinetic experiments (streaming potential, electro-osmosis, or electrophoresis) is given, as a first approximation, as the inner potential of the electrical diffuse layer at equilibrium. Therefore $\zeta \approx \varphi_d$. In the case of a symmetric, monovalent electrolyte (e.g., NaCl), the charge density of the electrical diffuse layer is given by the classical Gouy–Chapman relationship [12],

$$Q_S = a \sqrt{I} \sinh(-e\varphi_d / 2k_b T), \quad (24)$$

where $a \equiv (8 \times 10^3 \varepsilon_f k_b T N)^{1/2} \approx 0.118 \text{ C m}^{-2} \text{ L}^{1/2} \text{ M}^{-1/2}$ at 25 °C, N is the Avogadro number ($6.02 \times 10^{23} \text{ M}^{-1}$), and I is the ionic strength expressed in ML^{-1} of the pore fluid electrolyte and defined by $I \equiv C_b + C_f + 10^{-\text{pH}}$. All the previous sets of equations form a complete closed-form model that can be solved to determine the electrical potentials of the 0, β , and d planes, respectively, under given conditions of salinity and pH.

Another important electrochemical property of the mineral surface (important in its crucial role in the modeling of the electrokinetic properties of porous media) is surface conductivity [12,20,21]. The specific surface conductivity (in S) of a mineral grain is defined as the anomalous conductivity existing in the close vicinity of the mineral surface and integrated over the electrical double-layer thickness [20,21]. This yields [13,20]

$$\Sigma_S \equiv \int_0^\infty [\sigma(\chi) - \sigma_f] d\chi, \quad (25)$$

where $\sigma(\chi)$ (in S m^{-1}) is the electrical conductivity at the distance χ from the mineral surface and σ_f is the electrical conductivity of the electrolyte far from the mineral surface or in contact with the mineral assemblage. Surface conductivity is frequency dependent but the influence of frequency is not accounted for in this preliminary model. We believe that the present model is valid at a frequency of few kilohertz (it is possible that the Stern contribution to surface conductivity described below is not effective for strictly speaking DC conductivity measurements). The influence of frequency upon surface conductivity will be analyzed in a separate contribution.

The counterions of the Stern layer keep a certain mobility and participate in electromigration processes [13,21]. With this “dynamic Stern layer assumption,” the specific surface conductivity has, at least, two contributions, the second being associated with the excess of counterions contained in the diffuse layer,

$$\Sigma_S = e(\beta_{Na}^0 \Gamma_{XNa}^0 + \beta_{Na}^S \Gamma_{Na}^S), \quad (26)$$

where β_{Na}^0 and $\beta_{Na}^S (= \beta_{Na}^f)$ (in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) are the mobilities of the counterions in the Stern layer and in the diffuse layer, respectively (see [22] for some values concerning this parameter for various counterions and its temperature dependence), β_{Na}^f is the mobility of the counterions in the free electrolyte (a well-tabulated property), and Γ_{XNa}^0 and Γ_{Na}^S represent the surface density of counterions in the Stern layer and in the diffuse layer, respectively. In Eq. (26), the Stern contribution associated with the protons $>\text{XH}$ and that associated with the presence of anions on the edges of the clay minerals have been neglected due to the low surface concentrations of these species. The density Γ_{XNa}^0 is given by Eq. (12). The density Γ_{Na}^S is given by integrating the concentration of sodium in the diffuse layer. This concentration is given by a Boltzmann distribution. This yields

$$\Gamma_{Na}^S = C_{Na}^f \int_0^{+\infty} \exp\left[-\frac{e\varphi(\chi)}{k_b T}\right] d\chi, \quad (27)$$

where C_{Na}^f is the total concentration of sodium ions in the free electrolyte in equilibrium with the shale. The potential distribution in the diffuse layer is here given by the Debye relationship for a locally flat surface leading to the so-called Bikerman’s model (e.g., [21]). Of course, a model with a more realistic texture, e.g., a small-disk-shape model, could be used. However, in such a model the electrical potential depends in a more complex way on the distance from the particle, introducing additional cell parameters into the model.

4. Optimization procedure

The previous forward model is set up as a Matlab routine (Fig. 3). We use the Simplex algorithm [23] to optimize the parameters of our model to fit experimental data. In a

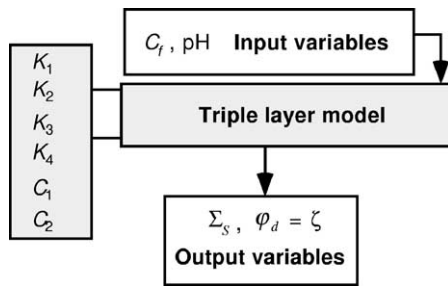


Fig. 3. Sketch of the forward problem. A MatLab program computes the specific conductivity and the ζ potential as a function of salinity and pH (eventually temperature). These results depend in turn on six model parameters that we wish to optimize.

general sense, the algorithm looks for minimizing some cost functions R defined by

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i (\zeta_{\text{Mes}}^i - \zeta_{\text{Model}}^i)^2}{N \sum_{i=1}^N \omega_i}, \quad (28)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^M \omega'_j (\Sigma_{\text{Mes}}^j - \Sigma_{\text{Model}}^j)^2}{M \sum_{j=1}^M \omega'_j}, \quad (29)$$

for ζ potential and surface conductivity measurements, respectively. In these equations, N and M are the numbers of ζ potential and surface conductivity measurements; ζ_{Mes}^i and Σ_{Mes}^j are the measurements i and j of the ζ potential and surface conductivity, respectively, at some thermodynamic condition of pH, ionic strength, and temperature; ζ_{Model}^i and Σ_{Model}^j represent the ζ potential determined from the TLM model under the same conditions; and ω_i and ω'_j ($0 \leq \omega_i, \omega'_j \leq 1$) are the statistical weights given to the measurements i and j and depending on the uncertainty (standard deviation) associated with these measurements (we will take $\omega_i = \omega'_j = 1$ in the following). As surface conductivity measurements are very scarce, we will mainly optimize ζ potential data in the following.

The various a priori parameters entering into our TLM model are given in Table 1. First of all, we diminish the number of unknown parameters to optimize. Indeed, simple tests show the solution is usually not unique when all the parameters of Table 1 are optimized at the same time (this is the source of instabilities in some softwares aimed at modeling electrochemical behavior of colloidal surfaces). In the following, we keep the total surface site densities Γ_1^0 , Γ_2^0 , and Γ_3^0 constant. These surface site densities are obtained with a fairly good approximation from crystallographic considerations as discussed at the beginning of Section 2. In the literature, the value of C_2 for a number of minerals is taken constant and usually equal to 0.2 F m^{-2} [11,12]. In addition, we keep K_1 and K_3 constant because the values of these equilibrium constants do not play a critical role in the determination of both the ζ potential and the surface conductivity as discussed later.

Table 1

A priori TLM parameters

Parameter	Smectite	Illite	Kaolinite
Γ_1^0 (sites nm^{-2})	0 ^a	0 ^a	5.5 ^a
Γ_2^0 (sites nm^{-2})	5.5 ^a	7.0 ^a	5.5 ^a
Γ_3^0 (sites nm^{-2})	5.5 ^a	7.0 ^a	5.5 ^a
Q_i (charges nm^{-2})	−1.5 ^a	−1.5 ^a	0 ^a
K_1 (at 25 °C)	—	—	$10^{-10\text{b}}$
K_2 (at 25 °C)	$10^{-6\text{c}}$	$10^{-6\text{c}}$	$10^{-6\text{c}}$
K_3 (at 25 °C)	$10^{-2\text{d}}$	$10^{-2\text{d}}$	$10^{-2\text{d}}$
K_4 (at 25 °C)	$10^{-2\text{d}}$	$10^{-2\text{d}}$	$10^{-2\text{d}}$
C_1 (F m^{-2})	1.0 ^d	1.0 ^d	1.0 ^d
C_2 (F m^{-2})	0.2 ^{d,e}	0.2 ^{d,e}	0.2 ^{d,e}

^a From crystallographic unit cell parameters.

^b From the value used by Hiemstra et al. [2] for gibbsite.

^c From the isoelectric point of quartz at pH ≈ 3 .

^d From [4].

^e From [11,12].

Table 2

Synthetic test

Parameter	Synthetic	A priori	Optimized
K_2 (at 25 °C)	5×10^{-6}	10^{-6}	$(4.95 \pm 0.30) \times 10^{-6}$
K_4 (at 25 °C)	5×10^{-2}	10^{-2}	$(5.04 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
C_1 (F m^{-2})	1.50	1.00	1.49 ± 0.05

From the previous considerations, we optimize only the parameters K_2 , K_4 , and C_1 (plus Q_i for 2:1 minerals with isomorphic substitutions). To test the validity of our algorithm, we first generated a synthetic case (Table 2) and we used the Simplex algorithm to optimize the parameters by starting with an a priori set of values. The validity of our algorithm was confirmed by the agreement between the input parameters and the results of the optimization (see Table 2).

5. Comparison with experimental data

5.1. Kaolinite

We first study the ζ potential of kaolinite. We use the recent experimental data from Alkafef et al. [24]. These authors used a Berea sandstone in which the electrokinetic behavior response is influenced by kaolinite particles due to their key locations in the connected porosity. The Berea sandstone contains also a minor fraction of ankerite, a carbonate mineral that influences the pH of the pore water. We estimate that the pH is likely to be in the range 7–9 for the experiments made by Alkafef et al. [24]. The precise value is, however, not reported by the authors. The ζ potential determined from the streaming current method (which is free from some of the uncertainty associated with surface conductivity measurements) is shown in Fig. 4 as a function of the salinity (in the range 10^{-1} – 10^{-3} ML^{-1}). The optimized model parameters for pH 9 are indicated in Fig. 4.

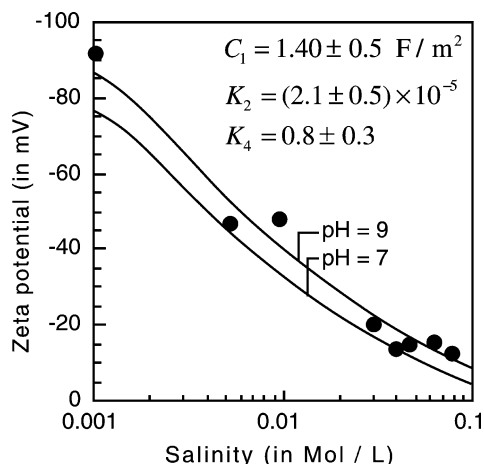


Fig. 4. The ζ potential of kaolinite versus salinity. The fixed values of the set of TLM parameters (Γ_1^0 , Γ_2^0 , Γ_3^0 , K_1 , K_3 , C_2) are taken from Table 1. The values of the optimized parameters are given on the graph (minimum of the cost function $R = 4.2$ mV at pH 9). Experimental data are from Alkafeef et al. [24] (KCl, 25 °C).

The model shows a good agreement with the experimental data for reasonable values of the optimized parameters (i.e., in the vicinity of the a priori values).

The second test is performed at a constant salinity and variable pH using the data from Lorenz [25]. The experimental data include both ζ potential and surface conductivity measurements performed at low frequency, all owing a very effective test of our model (Fig. 5). The consistency of their measurements is checked as these authors performed both streaming potential and streaming current measurements. Again, we show that for a reasonable set of parameter values, there is a very good agreement between our model and the data from Lorenz [25] for both the ζ potential and the surface conductivity. Using the model and the optimized parameters, we compute the concentrations of the different sites present at the edge of the kaolinite crystal. The results are shown in Fig. 6. We observe that the amount of sites $>XH^0$ and $>AlOH^{1/2-}$ is extremely small and can be neglected with regard to the other surface concentrations. So the exact val-

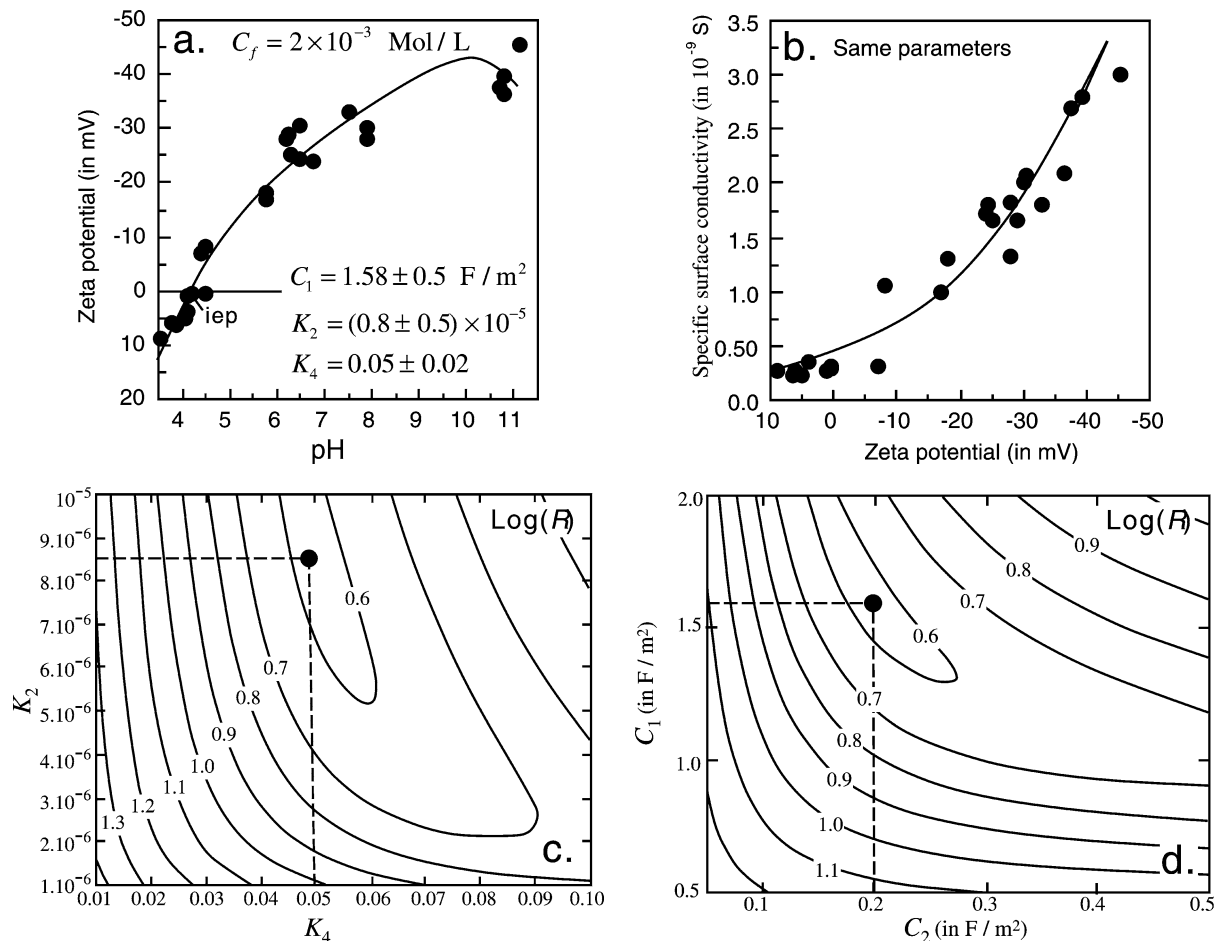


Fig. 5. (a and b) ζ potential and surface conductivity of kaolinite (typical error bars are ± 5 mV for ζ potential and $\pm 0.3 \times 10^{-9}$ S for the specific surface conductivity). The fixed values of the set of TLM parameters (Γ_1^0 , Γ_2^0 , Γ_3^0 , K_1 , K_3 , C_2) are taken from Table 1. The mobilities of the counterions in the Stern layer and in the diffuse layer are given by $\beta_{Na}^0 = 0.51 \times 10^{-8}$ and $\beta_{Na}^f = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ [21], respectively. The values of the optimized parameters are given on the graph ($T = 20$ °C, salinity $2 \times 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$, minimum of the cost function $R = 3.9$ mV). Experimental data are from Lorenz [25]. (c and d) Shape of the cost function $\log(R)$ (R in mV). The positions of the optimized values of the parameters using the Simplex algorithm are indicated by the filled circles.

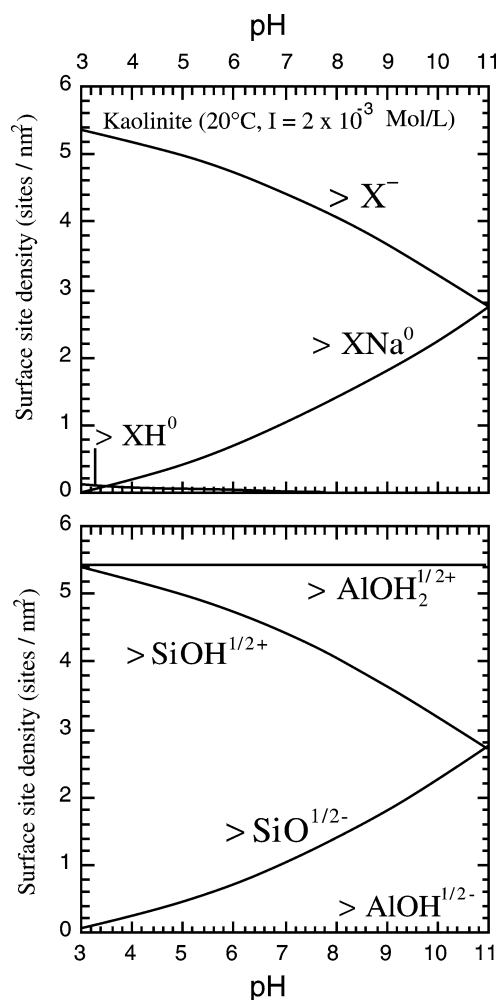


Fig. 6. Speciation of the different surface sites present on the edge of a kaolinite crystal. The parameters are those of Table 1 and Fig. 5 ($T = 20^\circ\text{C}$, $I = 2 \times 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$).

ues of K_1 and K_3 are not crucial to the determination of ζ potential and surface conductivity as shown by a sensitivity analysis of the various parameters of the model of Table 1.

Previous models also considered the 1-pK model for the hydroxyl surface groups. In this type of model, there is no distinction between silanol and aluminol surface groups. As shown in Fig. 7, this type of model is clearly not able to fit ζ potential measurements of kaolinite. Therefore our model represents a clear improvement.

5.2. Smectite

Our model is also tested against the data of Sondi et al. [26]. These authors determine the ζ potential of a colloidal suspension of a Na Montmorillonite from electrophoresis measurements. However, these authors use Henry's equation to relate the electrophoretic mobility and the ζ potential, which implies that they do not account in their measurements for the influence of surface conductivity. This explains why we will not look for a test of our model for ζ potential versus salinity data. Indeed, neglecting the surface

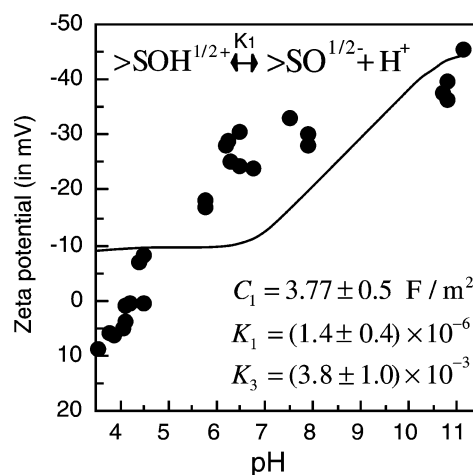


Fig. 7. The ζ potential of kaolinite. Comparison between the experimental data from Lorenz [25] and the 1-pK model. The values of the optimized parameters are given on the graph ($T = 20^\circ\text{C}$, salinity $2 \times 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$).

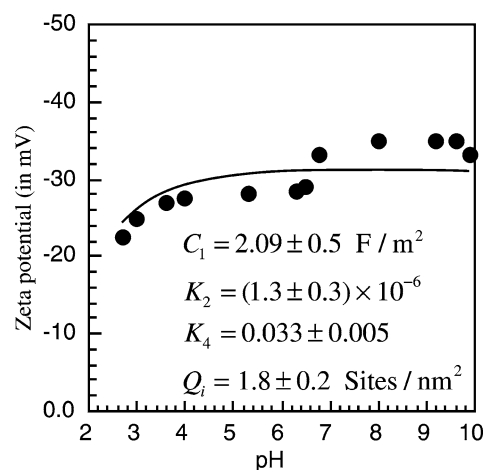


Fig. 8. The ζ potential versus pH of smectite. The fixed values of the set of TLM parameters (Γ_1^0 , Γ_2^0 , Γ_3^0 , K_1 , K_3 , C_2) are taken from Table 1. The values of the optimized parameters are given on the graph ($T = 20^\circ\text{C}$, salinity 10^{-2} ML^{-1} , minimum of the cost function $R = 3.0 \text{ mV}$). Experimental data are from Sondi et al. [26].

conductivity leads to underestimation of the ζ potential values (e.g., [14,27]). We will focus on testing our model only on ζ potential versus pH data at a relatively high salinity (10^{-2} ML^{-1}) for which we hope the influence of surface conductivity can be neglected. The results are shown in Fig. 8. The model reproduces fairly well the electronegative behavior of smectite for the whole pH range and for a reasonable set of parameter values close to the a priori values (a feature also explained by the model proposed in [5]).

5.3. Implication for surface conductivity

There are many unsolved questions regarding surface conductivity in clay-rich media. Here, we further test the predictions of our electrochemical model using the previously optimized parameters. Two questions are of special

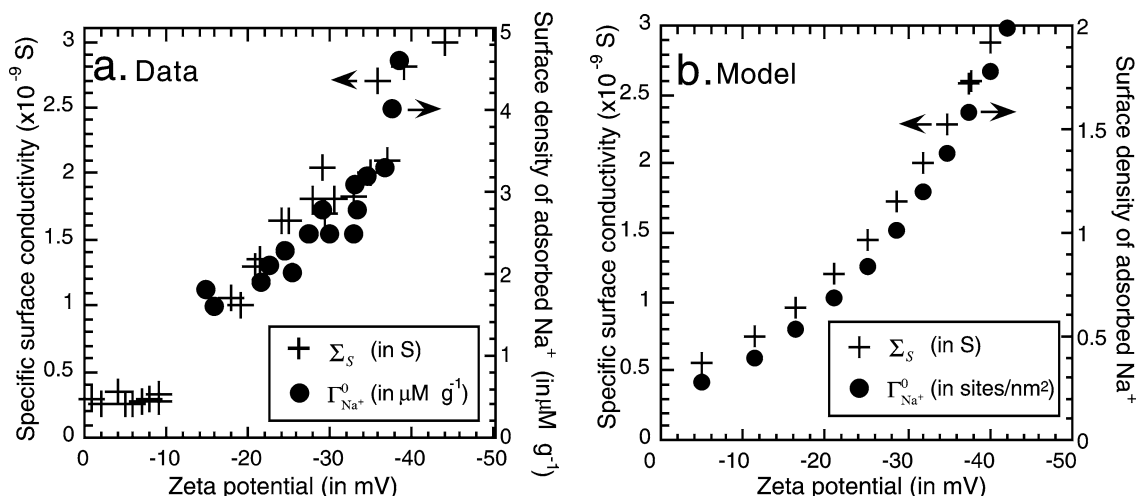


Fig. 9. Specific surface conductivity and Na^+ density at the mineral/water interface as a function of the ζ potential for different pH values at the same salinity. (a) Laboratory data. Specific surface conductivity data from Lorenz [24] (Na kaolinite, $2 \times 10^{-3} \text{ ML}^{-1} \text{ NaCl}$, pH range 3–11); Na^+ surface concentrations from Poirier and Cases [1, Figure 2] (natural kaolinite, $5 \times 10^{-2} \text{ ML}^{-1} \text{ NaCl}$, pH range investigated 2.0–8.2). (b) Prediction of our model. The surface density of sorbed Na^+ represents the number of counterions/ nm^{-2} (note that $5 \mu\text{M g}^{-1} \approx 2 \text{ Na}^+ \text{ nm}^{-2}$ in the Stern layer for kaolinite using a specific surface area for the planes equal to $1.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

interest when interpreting electrical conductivity and electrokinetic measurements (e.g., [3]). What is the salinity (and eventually the pH) dependence of surface conductivity? What is the importance of the contribution of the Stern layer to the total surface conductivity?

We first investigate the correlation of specific surface conductivity and counterions surface density with ζ potential. In Fig. 9a, we observe that surface conductivity seems well correlated with the amount of adsorbed cations (sodium here) onto the mineral surface. Our model (Fig. 9b) reproduces very well this correlation with the parameters optimized from Fig. 5; the other parameters are taken from Table 1. We see below that this behavior is explained by the fact that the major contribution of surface conduction is in the Stern layer of sorbed counterions, at least in the low-frequency domain (e.g., few kHz).

Using the parameters optimized in Figs. 5 and 8 (the other parameters are taken from Table 1), we determine the salinity dependence of surface conductivity for kaolinite and smectite (Fig. 10a). We observe that our model predicts a higher specific surface conductivity for smectite than for kaolinite. Once normalized at a high salinity, the model shows that smectite has a surface conductivity rather independent of salinity, whereas surface conductivity of kaolinite increases with salinity (Fig. 10b). The prediction can be checked (at least qualitatively) using electrical conductivity measurements made on porous core samples. We used the experimental data from Waxman and Smits [28]. In Fig. 10c, we report normalized surface conductivity for two sandstones (one has a clay fraction composed of only Montmorillonite (smectites) while the clay fraction of the other is made of kaolinite). These electrical conductivity data were analyzed using the electrical conductivity model proposed by Revil et al. [22]. This model is based on an analytical solution of the electrical conductivity problem of granular

materials and based on the differential effective medium approach, which captures the influence of the texture upon the electrical conductivity. In addition, the authors distinguish the different electromigration pathways for cations and anions. In this model, the electrical formation factor is first determined at high salinity and then surface conductivity is inverted at each salinity for which electrical conductivity measurements have been made. The results are striking. Whereas the surface conductivity of the smectite-rich sandstone appears rather constant, the surface conductivity of the kaolinite-rich sandstone increases with an increase in the salinity. Consequently, Figs. 10b and 10c are qualitatively in agreement with each other. It is clear that new data are needed to confirm these new findings in a more quantitative way that could open the door to a better characterization of mineral surface from low-frequency electrical conductivity measurements.

To determine now the relative contributions between the Stern and the diffuse layers to surface conductivity, we introduce the relative contribution of the Stern layer to the total surface conductivity,

$$f = \frac{e\beta_{\text{Na}}^0 \Gamma_{\text{XNa}}^0}{\Sigma_s}, \quad (30)$$

with $0 \leq f \leq 1$. The predictions of our model are shown in Fig. 10d. We find $f \sim 0.7$ – 0.8 for kaolinite and $f \sim 0.8$ – 0.9 for smectite. Therefore, in both cases, the largest contribution to surface conductivity is due to the Stern layer but the contribution of the diffuse layer cannot be neglected. As these two contributions are expected to have a very different frequency behavior during electrical conductivity measurements, we propose that AC electrical conductivity measurements could allow to discriminate between them.

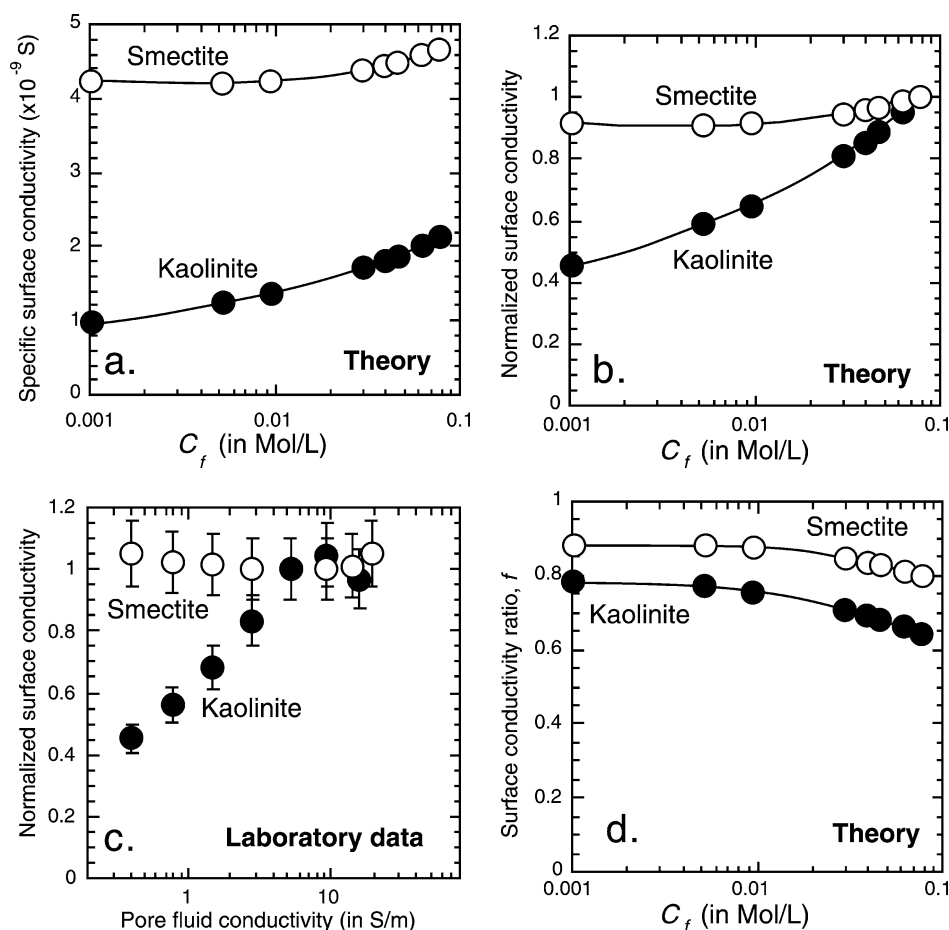


Fig. 10. Surface conductivity versus salinity for kaolinite and smectite (parameters from Figs. 5 and 8, and Table 1). (a) Prediction of the complexation model at pH 7. (b) Normalized conductivities by the surface conductivity at 0.08 ML^{-1} . (c) Determination of the normalized surface conductivity from electrical conductivity measurements of sandstones and using the model of Revil et al. [22]. (d) Surface conductivity ratio f (relative contribution of the Stern layer, see main text).

6. Concluding statements

An electrochemical model is proposed to evaluate the surface electrochemical properties (ζ potential and surface conductivity) of the clay–water interface under a variety of thermodynamical conditions. Parameters of this model have been optimized using the Simplex algorithm and show good agreement with experimental data for a reasonable choice of parameter values. Surface conductivity has two contributions. One is associated with the Stern layer and one with the diffuse layer in which counterion density obeys a Boltzmann distribution. None of these contributions can be neglected but the Stern layer contribution dominates. Our electrochemical model can be used to obtain a better interpretation of electrokinetic properties of clay-rich porous media and colloidal suspensions in terms of intrinsic electrochemical properties of the mineral surface. The next step is to apply this model to the determination of speciation equations for complex groundwater compositions and to include the frequency dependence in surface conductivity to apply the present approach to the interpretation of dielectric spectroscopic and

membrane potential measurements (e.g., [9,29]), AC electrical conductivity, and AC electrokinetics.

Acknowledgments

We thank the French National Research Council (CNRS) and the French Radioactive Waste Management Program of ANDRA and especially Scott Altmann and Daniel Cohlo for their support. The thesis of Philippe Leroy is supported by ANDRA. This paper is Research Action 00.III, GDR FORPRO Contribution 2003/14 A. Bruno Hamelin is thanked for his strong support at CEREGE.

References

- [1] J.E. Poirier, J.M. Cases, *Solid–Liquid Interactions in Porous Media*, Vol. 447, Editions Technip, Paris, 1985.
- [2] T. Hiemstra, J.C.M. De Wit, W.H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* 133 (1989) 105–117.

- [3] D. Coelho, M. Shapiro, J.F. Thovert, P.M. Adler, *J. Colloid Interface Sci.* 181 (1996) 169.
- [4] M.J. Avena, C.P. De Pauli, *Colloids Surf.* 118 (1996) 75.
- [5] M.J. Avena, C.P. De Pauli, *J. Colloid Interface Sci.* 202 (1998) 195.
- [6] I. Sondi, V. Pravdic, in: A.V. Delgado (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, in: *Surf. Sci. Ser.*, Vol. 106, Dekker, New York, 2002, p. 773.
- [7] P. Adler, S. Békri, J.-F. Thovert, in: A.V. Delgado (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, in: *Surf. Sci. Ser.*, Vol. 106, Dekker, New York, 2002, p. 521.
- [8] A. Revil, D. Hermitte, M. Voltz, R. Moussa, J.-G. Lacas, G. Bourrié, F. Trolard, *Geophys. Res. Lett.* 29 (2002); doi:10.1029/2001GL014294.
- [9] C. Grosse, in: A.V. Delgado (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, in: *Surf. Sci. Ser.*, Vol. 106, Dekker, New York, 2002, p. 277.
- [10] D.P. Lesmes, F.D. Morgan, *J. Geophys. Res.* 106 (13) (2001) 329.
- [11] A. Kitamura, K. Fujiwara, T. Yamamoto, S. Nishikawa, H. Moriyama, *J. Nucl. Sci. Technol.* 36 (1999) 1167.
- [12] J. Persello, in: A.V. Delgado (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, in: *Surf. Sci. Ser.*, Vol. 106, Dekker, New York, 2002, p. 297.
- [13] J. Lyklema, in: A.V. Delgado (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*, in: *Surf. Sci. Ser.*, Vol. 106, Dekker, New York, 2002, p. 87.
- [14] F. Perrier, T. Froidefond, *Earth Planet. Sci. Lett.* 210 (2003) 351.
- [15] R.E. Grim, *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [16] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *Rock Forming Minerals*, Vol. 3, *Sheet Silicates*, Longman, London, 1962.
- [17] G. Besson, A. Decarreau, A. Manceau, J. Sanz, H. Suquet, in: A. Decarreau (Ed.), *Matériaux Argileux, Structure, Propriété et Applications*, Soc. Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, 1990.
- [18] A.C. Lasaga, in: A.F. White, S.L. Brantley (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, in: *Reviews in Mineralogy*, Vol. 31, Mineralogical Soc. Am., Washington, 1995, p. 23.
- [19] W.H. Casey, B. Bunker, in: M.F. Hochella, A.F. White (Eds.), *Mineral–Water Interface Geochemistry*, in: *Reviews in Mineralogy*, Vol. 23, 1990, p. 397.
- [20] A. Revil, P.W.J. Glover, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 431.
- [21] T. Morimoto, S. Kittara, *J. Colloid Interface Sci.* 44 (1973) 289; S. Kittara, T. Morimoto, *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 480.
- [22] A. Revil, L.M. Cathles, S. Losh, J.A. Nunn, *J. Geophys. Res.* 103 (23) (1998) 925.
- [23] M.S. Caceci, W.P. Cacheris, *Byte* 9 (1984) 340.
- [24] S.F. Alkafeef, R.J. Gochin, *Colloids Surf.* 159 (1999) 263–270.
- [25] P.B. Lorenz, *Clays Clay Miner.* 17 (1969) 223.
- [26] I. Sondi, J. Biscan, V. Pravdic, *J. Colloid Interface Sci.* 178 (1996) 514.
- [27] A. Revil, D. Hermitte, E. Spangenberg, J.J. Cochémé, *J. Geophys. Res.* 107 (2002); doi:10.1029/2001JB000599.
- [28] M.H. Waxman, L.J.M. Smits, *Soc. Pet. Eng. J.* 8 (1968) 107.
- [29] M.J. Ariza, A. Canas, J. Benavente, *Colloids Surf.* 189 (2001) 247.

3.4.2 Conclusions et perspectives

Le modèle de triple couche électrique que nous avons élaboré permet de calculer des valeurs du potentiel zéta très proches des valeurs observées, pour des argiles comme la kaolinite, l'illite et la smectite. Notre modèle d'interface minéral/solution permet aussi de calculer la conductivité spécifique de surface. Celle-ci dépend directement de la mobilité des contre-ions ainsi que de leur densité surfacique dans la couche de Stern et dans la couche diffuse. La conductivité de surface peut être déterminée à partir de la conductivité spécifique de surface en connaissant à l'échelle du volume élémentaire représentatif du milieu poreux la taille et la forme des grains d'argile (Leroy et Revil, 2001). Le potentiel zéta de la smectite est relativement indépendant du pH à cause de la charge négative permanente du minéral due aux substitutions isomorphiques dans la maille cristalline. La conductivité spécifique de surface de la smectite est quasiment constante sur une plage de salinité variant entre environ 10^{-3} et 10^{-1} mol L⁻¹. et est beaucoup plus élevée que celle de la kaolinite. La conductivité spécifique de surface dépend principalement des contre-ions adsorbés dans la couche de Stern pour des fréquences appliquées de quelques kiloHertz. La contribution de la couche diffuse à la conductivité spécifique de surface est prépondérante pour des fréquences appliquées inférieures au kiloHertz. Ce modèle d'interface minéral/solution permet donc de mieux comprendre les propriétés électrocinétiques des milieux poreux riches en argile.

L'autre intérêt de ce modèle d'interface minéral/solution des minéraux argileux est l'accès à la fraction des contre-ions occupant la couche de Stern par rapport à l'ensemble des contre-ions adsorbés. Nous avons introduit pour cela un coefficient de partition f_Q . Ce paramètre permet d'estimer à l'échelle macroscopique l'excès de charges en surface non compensé par la couche de Stern, et ainsi la concentration des contre-ions en excès dans l'eau porale. Dans le cas de la smectite, la majorité (plus de 90 %) des contre-ions est située dans la couche de Stern, pour une salinité variant entre 10^{-3} et 10^{-1} mol L⁻¹. Notre modèle de triple couche électrique prédit une augmentation du paramètre f_Q en fonction de la salinité. Cela signifie que la proportion des cations adsorbés dans la couche diffuse baisse par rapport à celle des cations adsorbés dans la couche de Stern.

Le modèle de spéciation peut être étendu en considérant l'adsorption d'ions divalents comme Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ dans un cas multi-ionique plus proche de la composition de l'eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien. Il faudrait aussi inclure dans le modèle les

effets fréquentiels, notamment au niveau de la conductivité spécifique de surface, afin de pouvoir mieux interpréter les mesures spectroscopiques diélectriques et de conductivité électrique AC (régime alternatif).

Chapitre 4

Formulation d'un modèle d'équations constitutives

4.1 Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons montré que notre modèle de triple couche électrique permettait d'avoir une représentation réaliste de la répartition des ions au niveau de l'interface minéral/solution des minéraux argileux, dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique. Les cations présents dans la couche diffuse, largement en excès par rapport à leur concentration dans l'électrolyte libre, ont une mobilité très proche de leur mobilité dans l'électrolyte libre et participent ainsi aux phénomènes de transport dans le milieu poreux chargé. Dans la première section, nous présentons brièvement les phénomènes de couplage dans les milieux poreux chargés. Dans la deuxième section, nous montrons l'intérêt d'établir un système d'équations constitutives basé sur une approche mécanistique et incluant les propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution afin de décrire les phénomènes de transport dans les milieux poreux argileux.

4.2 Présentation des phénomènes de transport

Les modèles de transport phénoménologiques qui ne tiennent pas compte des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution (e.g., Shackelford, 1988;

Rabideau et Khandelwal, 1998) fournissent des prédictions inadéquates car ils négligent les phénomènes de couplage dans les membranes semi-perméables (Kemper et Rollins, 1966; Gray, 1966; Olsen, 1969; Malusis et al., 2001). Le Tableau 4.1 présente l'ensemble des phénomènes de transport macroscopiques dans les milieux poreux argileux dans les conditions isothermes. Les phénomènes électrocinétiques dus aux charges électriques en mouvement sont un exemple de phénomènes de couplage.

Par exemple, un gradient de pression hydrostatique dans le milieu est à l'origine d'un flux du fluide (vitesse de Darcy), mais aussi d'une densité de courant source (électrofiltration) appelée courant électrocinétique car l'eau porale entraîne l'excès de charge de la couche diffuse. Dans le cas des mesures en laboratoire, l'échantillon d'argilite se comporte comme un circuit ouvert car il est situé entre deux réservoirs. Le gradient de pression hydrostatique à ces bornes est responsable d'un champ électrique macroscopique appelé champ d'électrofiltration. Nous décrirons plus longuement ce phénomène de transport dans le chapitre 5. Un gradient de potentiel électrique aux bornes du milieu génère dans celui-ci une densité de courant électrique, mais aussi un flux du fluide (électroosmose), car l'excès de cations dans la couche diffuse attiré par la cathode entraîne les molécules d'eau par couplage visqueux. Dans le cas d'un électrolyte dilué (force ionique inférieure à 1 mol L^{-1} ; Fritz, 1986), l'osmose correspond au déplacement des molécules d'eau des fortes concentrations vers les faibles concentrations en molécules d'eau, autrement dit des faibles vers les fortes concentrations en soluté. Dans le chapitre 6, nous expliquerons davantage ce phénomène de transport. Le déplacement du soluté sous l'action d'un champ électrique macroscopique est généré lors des expériences d'électrodialyse.

Flux	Gradient de potentiel		
	Chimique	Electrique	Hydrostatique
Soluté	Diffusion ionique	Electrodialyse	Osmose inverse
Courant électrique	Potentiel de membrane	Conduction électrique	Potentiel d'électrofiltration
Fluide	Osmose	Electroosmose	Conduction hydraulique

Tableau 4.1 – Phénomènes de transport macroscopiques dans les milieux poreux argileux saturés dans les conditions isothermes.

4.3 Les modèles de transport

Les modèles de transport caractérisant le couplage entre les forces et les flux thermodynamiques sont basés sur la thermodynamique linéaire irréversible en considérant l'état thermodynamique du système proche de l'état d'équilibre thermodynamique (De Groot et Mazur, 1962; Fitts, 1962; Prigogine, 1968). Un modèle de transport se doit d'être facilement utilisable, en minimisant le nombre de paramètres caractérisant les coefficients de transport de la matrice de couplage reliant les forces et les flux thermodynamiques. Les relations de réciprocité d'Onsager (Onsager, 1931a,b) stipulent la symétrie des coefficients de couplage. Ces relations permettent de diviser par deux le nombre de ces coefficients.

Certains modèles de transport récents, comme celui de Yeung et Mitchell (1993) ou Malusis et Shackelford (2002b) sont déduits de la thermodynamique linéaire irréversible, mais ont une approche uniquement phénoménologique. Ces modèles ne peuvent pas inclure explicitement l'influence de la triple couche électrique sur la migration des ions dans le milieu perturbé, et sont, du coup, incapables d'expliquer convenablement certaines observations comme l'augmentation du coefficient de diffusion effectif du sel en fonction de la salinité (Dutt et Low, 1962; Greenberg, 1971; Malusis et Shackelford, 2002a; Chatterji, 2004). D'où la nécessité de procéder à un changement d'échelle, afin de considérer explicitement le rôle de la triple couche électrique et notamment celui de la couche diffuse dans les équations locales fondamentales. Dans le cas des modèles de transport phénoménologiques, nous pouvons citer aussi les travaux de Loret et Gajo (2004) sur les fonctions de dissipation et les équations de diffusion généralisées dans le cas d'argiles hétérogènes.

L'approche mécanistique permet de réaliser un modèle de transport macroscopique dérivé des équations locales et tenant compte des propriétés électrochimiques de la triple couche électrique. Les équations locales sont les équations de Nernst-Planck généralisées et de Navier-Stokes (De Groot et Mazur, 1962; Miller, 1966). Si l'écoulement a un régime laminaire et si la masse volumique du fluide est constante, l'équation de Navier-Stokes se réduit à l'équation de Stokes. Dans l'équation de Stokes, qui détermine l'écoulement d'un fluide sous l'action des gradients de potentiel électrique, hydrique, et thermique, le terme de couplage est dû à l'entraînement visqueux lié à la migration des ions sous l'effet du champ électrique. Dans les équations de Nernst-Planck généralisées qui expriment les flux ioniques et thermiques en réponse aux gradients de potentiel chimique, électrique, et thermique, le

transport des charges électriques inclut un terme convectif dû à l'écoulement du fluide interstitiel.

Dans les années 60, Desner (1963) ainsi que Groos et Osterle (1969) utilisent une approche mécanistique pour rendre compte des phénomènes électrocinétiques dans des capillaires cylindriques. Ils considèrent que la taille de la double couche électrique n'est pas négligeable devant la taille des pores. Cependant, le modèle n'inclut pas la couche de Stern et possède une géométrie des pores trop simpliste pour être convenablement appliqué à des milieux poreux argileux. De nombreux modèles mécanistiques ont été développés récemment dont ceux de Pride (1994), Coelho et al. (1996), Marino et al. (2001), Moyne et Murad (2002). Coelho et al. (1996) et Marino et al. (2001) ont utilisé la méthode des milieux reconstruits développée par Adler et al. (1990). Cette méthode permet de représenter la géométrie du milieu poreux à partir des caractéristiques géométriques statistiques mesurées sur des échantillons réels grâce aux techniques de traitement d'image sur lames minces. Les équations locales, à l'échelle microscopique, sont ensuite résolues numériquement dans ce milieu. Les coefficients de transport macroscopiques sont déterminés par intégration spatiale des champs locaux. Les caractéristiques microstructurales des argilites sont très complexes, et ces modèles, à l'heure actuelle, ne permettent pas d'obtenir des coefficients de transport macroscopiques représentatifs du milieu. De plus, ils ne considèrent pas le rôle de la triple couche électrique sur les propriétés de transport macroscopiques des argilites et bentonites. Le même problème est rencontré pour le modèle de Moyne et Murad (2002). Celui-ci considère uniquement une couche diffuse à l'interface minéral/solution et s'avère très difficilement exploitable en raison d'un grand nombre de paramètres entrant dans les coefficients de transport.

Pride (1994) utilise la technique mathématique de la prise de moyenne volumique qui ne nécessite pas une connaissance précise de la géométrie du milieu poreux pour effectuer le changement d'échelle. Les caractéristiques texturales du milieu interviennent implicitement dans les équations constitutives par l'introduction de paramètres tels que le facteur de formation électrique. Les équations locales sont moyennées dans chaque phase, c'est-à-dire dans l'espace poral de volume V_p , et dans les grains de la matrice solide de volume V_g . Pride (1994) fait cependant deux hypothèses inadéquates pour les argilites en considérant une double couche électrique fine devant la taille des pores, et uniquement une couche diffuse comme modèle d'interface minéral/solution.

4.4 Présentation de l'article "Constitutive equations for ionic transport in porous shales", Journal of Geophysical Research, 2004

4.4.1 Introduction

Dans cet article, nous utilisons la technique de la prise de moyenne volumique pour moyenner les équations locales de Nernst-Planck et de Stokes à l'échelle du volume élémentaire représentatif dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique. Nous considérons une couche diffuse de taille équivalente à la taille des pores. Les concentrations ioniques dans le milieu poreux argileux obéissent aux conditions d'équilibre de Donnan où l'eau porale du milieu argileux est localement à l'équilibre thermodynamique avec l'électrolyte d'un réservoir fictif. L'emploi d'une solution saline fictive en équilibre avec l'eau porale du milieu argileux pour caractériser les concentrations ioniques dans celui-ci a déjà été utilisé par Moyne et Murad (2002) dans le cas où les concentrations ioniques obéissent à une distribution de Poisson-Boltzmann. Le modèle d'équilibre de Donnan, modifié ici pour tenir compte de la répartition des contre-ions entre la couche de Stern et la couche diffuse, représente une alternative à l'équation de Poisson-Boltzmann. Les différentes grandeurs liées à l'excès de contre-ions dans l'eau porale (par exemple, la concentration des ions ou le potentiel électrostatique) ne varient pas avec la distance minéral/solution.

L'excès de charges négatif par unité de volume poral présent dans la couche diffuse (non compensé par la couche de Stern) est le paramètre reliant le modèle de triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004) et les équations constitutives. Les équations de transport macroscopiques sont basées sur la thermodynamique linéaire irréversible. Les perturbations sont du premier ordre, ce qui implique une annulation des termes non linéaires reliant les forces et les flux thermodynamiques. Les équations constitutives supposent de plus une solution porale idéale, et ont été développées dans le cas d'un milieu rigide, homogène et isotrope à l'échelle du volume élémentaire représentatif. Elles peuvent s'appliquer à un milieu déformable.

Constitutive equations for ionic transport in porous shales

A. Revil and P. Leroy

Département d'Hydrogéophysique et Milieux Poreux, Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique, Aix-en-Provence, France

Received 22 August 2003; revised 5 January 2004; accepted 14 January 2004; published 27 March 2004.

[1] The constitutive coupled equations describing ionic transport in a porous shale are obtained at the scale of a representative elementary volume by volume averaging the local Nernst-Planck and Stokes equations. The final relationships check the Onsager reciprocity to the first order of perturbation of the state variables with respect to the thermostatic state. This state is characterized by a modified version of the Donnan equilibrium model, which accounts for the partition of the counterions between the Stern and diffuse Gouy-Chapman layers. After upscaling the local equations the material properties entering the macroscopic constitutive equations are explicitly related to the porosity of the shale, its cation exchange capacity, and some textural properties such as the electrical cementation exponent entering Archie's law. This new model is then applied to predict the salt filtering and electrodiffusion efficiencies of a shale layer. **INDEX TERMS:** 0619 Electromagnetics: Electromagnetic theory; 5109 Physical Properties of Rocks: Magnetic and electrical properties; 5112 Physical Properties of Rocks: Microstructure; 5134 Physical Properties of Rocks: Thermal properties; 5139 Physical Properties of Rocks: Transport properties; **KEYWORDS:** diffusion, electrokinetic, shale

Citation: Revil, A., and P. Leroy (2004), Constitutive equations for ionic transport in porous shales, *J. Geophys. Res.*, 109, B03208, doi:10.1029/2003JB002755.

1. Introduction

[2] The inherent difficulty in the study of ionic transport in shales concerns the modeling of the coupling effects between the various thermodynamic forces and fluxes existing in the open (permeable) thermodynamic system. In shales, most of the coupling phenomena arise from the intrinsic charge of clay minerals and their high specific surface areas. The excess charge of clays is the result of isomorphic substitutions inside their crystalline framework and of chemical speciations between their surface reactive groups (e.g., silanols and aluminols) and the ions in the pore water. The excess charge of the clay minerals is counterbalanced by charge carriers of opposite sign (the "counterions") located in the pore water. The resulting disturbances of the ionic concentrations are described by the "electrical triple layer" (TLM) model. In shales, the size of the diffuse (Gouy-Chapman) part of the triple layer can be on the same order of magnitude than the size of the throats controlling transport properties through the connected porosity. This is especially true when the ionic strength of the fluid in equilibrium with the shale is low (typically below 0.1 mol L^{-1}). So models based on the thin electrical diffuse layer assumption [e.g., Pride, 1994] are not valid in this situation. The whole pore water of a shale, and not only the fraction enclosed in the vicinity of the mineral surface, does not follow the electroneutrality condition. In other words, the electroneutrality condition in

the pore water must be modified to include the excess charge of the clay minerals.

[3] There is a considerable number of works in the literature dedicated to modeling coupled transport of ions through charged porous materials. For example, Kedem and Katchalsky [1961] and Michaeli and Kedem [1961] postulated equations coupling current density, diffusion flux, and solvent flux to their associated thermodynamic forces, namely the electrical field, the gradient of chemical potential of the brine, and the fluid pressure gradient. Their model is based on thermodynamic arguments of irreversible linear thermodynamics. However, this was mainly a phenomenological theory in which the material properties were not specified as functions of the constituent properties and microstructural parameters.

[4] To our knowledge, there has been no attempt yet to model the coupling between the four thermodynamic fluxes of interest in shales (e.g., ionic fluxes, current density, solvent flux, and heat flow), explicitly based on the underlying constituent properties and excluding the thin electrical diffuse layer assumption. In this paper, the continuum equations known to apply to the ions, the solvent (water), and solid phase at the local scale are volume averaged to obtain the macroscopic equations at the scale of a representative elementary volume of the porous shale considered as a granular charged porous material. The Onsager reciprocity, valid at the macroscopic scale, is consistent with a linearization of the local constitutive equations.

[5] To keep our theory as simple as possible, we make the following assumptions.

Table 1. Properties of the Brine, Pore Water, and Ions

Property	Meaning	Unit
$C_f(C_f^0)$	salinity of the brine in the reservoirs	m^{-3}
$C_w(C_w^0)$	concentration of water in the reservoirs	m^{-3}
$\bar{C}_w(\bar{C}_w^0)$	concentration of water in the shale	m^{-3}
$C_{(\pm)}(C_{(\pm)}^0)$	concentrations of ions in the reservoirs	m^{-3}
$\bar{C}_{(\pm)}(\bar{C}_{(\pm)}^0)$	concentrations of ions in the shale	m^{-3}
D_{eff}	effective (electro) diffusivity of the salt in the brine	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{(\pm)}^f$	self-diffusion coefficients of the ions in the brine	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$M_{(\pm)}$	molecular weight of the ions	kg
$t_{(\pm)}$	microscopic Hittorf numbers of the ions	dimensionless
$\sigma_f(\sigma_f^0)$	conductivity of the solution in the reservoirs	S m^{-1}
$\bar{\sigma}_f(\bar{\sigma}_f^0)$	conductivity of the pore fluid in the shale	S m^{-1}
Q_f	heat of transport of the pore fluid	J m^{-3}
ε_f	dielectric constant of the pore water	F m^{-1}
λ_f	thermal conductivity of the pore fluid	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ_f	bulk density of the pore fluid	kg m^{-3}
C_v^f	specific heat per unit mass of the pore fluid	$\text{J kg}^{-1} \text{°C}^{-1}$
η_f	dynamic viscosity of the pore fluid	Pa s
\mathbf{v}_f	local velocity of the pore water	m s^{-1}
$\beta_{(\pm)}$	electromigration mobilities of the ions	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
$Q_{(\pm)}$	partial molar heats of transport of the ions	J mol^{-1}
$\Omega_{(\pm)}$	molecular volumes of cations and anions	m^3
Ω_w	molecular volume of the water molecules	m^3

Table 2. Material Properties of the Porous Shale

Property	Meaning	Unit
C_v	specific heat per unit mass of the porous shale	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
CEC	cation exchange capacity	C kg^{-1}
$D_{\text{eff}}(D_{\text{eff}}^0)$	(electro) diffusivity of the salt in the shale	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
F	intrinsic electrical formation factor	dimensionless
f	intrinsic thermal formation factor	dimensionless
k	intrinsic permeability of the shale	m^2
q	charge per unit mass of the saturated shale	C kg^{-1}
$Q_V(Q_V^0)$	total charge per unit pore volume of the shale	C m^{-3}
$\bar{Q}_V(\bar{Q}_V^0)$	effective charge per unit pore volume of the shale	C m^{-3}
R	electrical conductivity dimensionless number	dimensionless
$T_{(\pm)}(T_{(\pm)}^0)$	macroscopic Hittorf numbers	dimensionless
ε	brine filtration efficiency of the shale	dimensionless
γ	diffusivity efficiency of the porous shale	dimensionless
λ	intrinsic thermal conductivity of the shale	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ_g	thermal conductivity of the grains	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\sigma(\sigma_0)$	electrical conductivity of the shale	S m^{-1}
$\sigma_{(\pm)}(\sigma_{(\pm)}^0)$	ionic contributions to the electrical conductivity	S m^{-1}
$L(L_0)$	electrokinetic coupling term	$\text{A Pa}^{-1} \text{m}^{-1}$
ρ_g	bulk density of the grains	kg m^{-3}
ϕ	connected porosity	dimensionless
Λ	characteristic length scale of the pore space	m
Θ	thermal conductivity dimensionless number	dimensionless

[6] 1. At the local scale, the ionic concentrations in the pore water are assumed to obey the Donnan distributions, an alternative to the Poisson-Boltzmann distributions in the equilibrium (thermodynamic) state [e.g., *Lai et al.*, 1991; *Gu et al.*, 1997]. This allows to refer to average concentrations, osmotic pressure, and electrical potential in the pore space while Poisson-Boltzmann distributions implies that these quantities vary strongly with the distance to the pore water mineral interface.

[7] 2. We only consider linear disturbances in the vicinity of the thermodynamic (equilibrium) state.

[8] 3. The pore water is assumed to be an ideal solution. This is appropriate for dilute solution only ($<0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

[9] 4. The porous medium is assumed to be isotropic and homogeneous at the scale of the representative elementary volume (however, we will briefly discuss anisotropy).

[10] 5. We assume local thermal equilibrium between the grains and the pore water.

[11] 6. For the sake of simplicity, we assume that the porous medium is rigid. However, the present theory could be generalized to the case of deformable porous materials by accounting for the Jacobian of the deformation tensor in the Lagrangian form of the constitutive equations.

[12] Chemical reactions and multiphase flow modeling are also kept for future investigations. Most of the parameters introduced in this paper are defined in Tables 1–3. The subscript and superscript zero describes the parameters in their thermodynamic state.

2. Equilibrium State

[13] The system consists of two infinite brine reservoirs (hereinafter referred to as reservoirs I and II) separated by a water-saturated shale layer. The degree of compaction of the shale is high enough so that the macropores are not interconnected (Figure 1). We assume that the brine is

dilute enough so that the thickness of the diffuse layer is comparable to the size of the micropores (Figure 1). For the sake of simplicity, the two reservoirs contain a single binary monovalent (1:1) salt (like NaCl or KCl) fully dissolved in water (the solvent). The (thermodynamic) situation is characterized by the absence of any thermodynamic fluxes. In this equilibrium situation, we examine the concentrations of salt ions in the connected pore space of a representative elementary volume (REV) of a shale layer.

2.1. Excess Charge of Shales

[14] The matrix of shales is composed essentially of clay minerals and possibly some fine grains, which can play an important role (for example, carbonate grains would act as a buffer and control the pH of the pore water). Clay

Table 3. Fluxes and Thermodynamic Potentials

Property	Meaning	Unit
\mathbf{H}	macroscopic heat flux	$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$
\mathbf{h}	local heat flux	$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\mathbf{J}_{(\pm)}$	macroscopic ionic fluxes	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\mathbf{j}_{(\pm)}$	local ionic fluxes	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)}$	macroscopic ionic fluxes in the connected porosity	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
\mathbf{J}	macroscopic current density	A m^{-2}
$\bar{\mathbf{J}}$	current density in the connected porosity	A m^{-2}
\mathbf{U}	Darcy or filtration velocity	m s^{-1}
$\bar{\mu}_{(\pm)}(\bar{\mu}_{(\pm)}^0)$	gravi-electrochemical potentials of the ions	J
$\bar{\mu}_{(\pm)}(\bar{\mu}_{(\pm)}^0)$	local effective potentials of the ions	J
Ψ	electrical potential (macroscopic disturbances)	V
$\varphi(\varphi_0)$	electrical double layer microscopic potential	V
$p(p_0)$	intrinsic fluid pressure in the pore space	Pa
\bar{p}	effective fluid pressure in the pore space	Pa
$\pi(\pi_0)$	osmotic pressure	Pa
$T(T_0)$	temperature	K

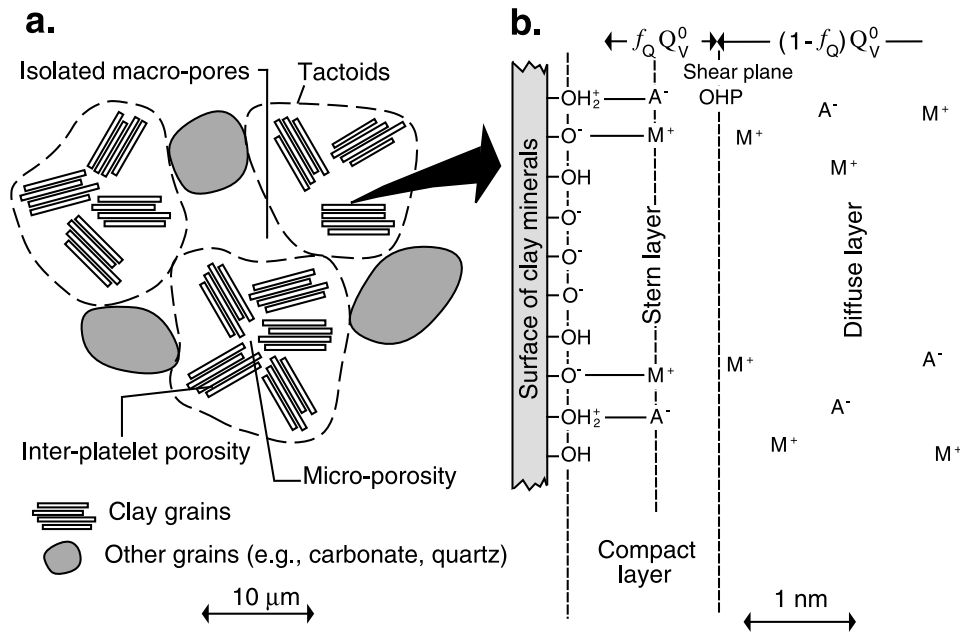


Figure 1. (a) Sketch of a silty shale. The porous composite comprises the pore space, the clay particles, and the other mineral grains. The pore space comprises the macroporosity, the microporosity, and the interlayer porosity for 2:1 clays like smectite. We assume that the macropores are isolated. In addition, we assume that the Gouy-Chapman diffuse layer extends over the entire microporosity. (b) Sketch of the electrical double-layer model. M represents the metal cations (e.g., Na^+ or K^+) and A represents the anions (e.g., Cl^-). The double layer comprises the Stern layer of sorbed counterions and the Gouy-Chapman diffuse layer. The total charge of the Stern and diffuse layers compensates the net charge of the mineral surface plus the net charge of the mineral framework associated with isomorphous substitutions in the mineral lattice.

minerals are usually negatively charged due to isomorphous substitutions inside the crystalline framework as well as chemical speciation between the surface reactive sites and the ions from the pore water [e.g., *Revil and Leroy, 2001; Leroy and Revil, 2004*]. An excess of charge of opposite sign counterbalances the charge deficiency of the clay minerals. This excess of charge is formed by a majority of counterions (e.g., Na^+) and a minor amount of “coions” (e.g., Cl^-). The cation exchange capacity, CEC (usually expressed in meq g^{-1} , where $1 \text{ meq g}^{-1} = 96\,320 \text{ C kg}^{-1}$ in SI units [e.g., *Patchett, 1975*]) represents the excess of surface charge per unit weight of the minerals [e.g., *Ma and Eggleton, 1999*]. It is proportional to the specific surface area of the clay aggregate (surface area per unit weight) (Figure 2) and can be estimated from potentiometric adsorption measurements usually performed at pH 7. The CEC of the main clay minerals are given in Figure 2. For mixed layer clays, the CEC is a linear combination of the CEC of the end-members weighted by their relative proportions [*Gier, 1998*]. A more convenient way to express the CEC is to normalize the excess of charge per unit pore volume, which is noted Q_V (in C m^{-3}) [e.g., *Revil, 1999*]:

$$Q_V = \rho_g \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) \text{CEC}, \quad (1)$$

where ρ_g represents the density of the grains and ϕ is the connected porosity. The charge density of the mineral

grains (usually negative) is counterbalanced by a “countercharge” (generally positive) located in the pore network of the shale.

[15] There is however an additional complexity arising from the fact that the countercharge is partly located in the Stern layer directly at the surface of the minerals and partly in the diffuse (Gouy-Chapman) layer (Figure 1). We note f_Q the fraction of charge located in the Stern layer and $\bar{Q}_V \equiv (1 - f_Q)Q_V$ the net excess of charge per unit pore volume in the shale excluding the Stern layer ($f_Q Q_V$ represents the part of the countercharge located in the Stern layer, $(1 - f_Q)Q_V$ represents the fraction of the countercharge located in the Gouy-Chapman layer). We note \bar{Q}_V^0 the value taken by \bar{Q}_V in the thermostatic state. The overall electroneutrality condition of the shale writes $\rho q = 0$, where

$$\rho q \equiv \frac{1}{V} \left(\int_{V_p} \bar{Q}_V^0 dV_p + \int_{S_w} Q_S dS + \int_{S_w} Q_0 dS \right), \quad (2)$$

where ρ is the bulk density of the shale and q is the charge per unit mass (so ρq represents the charge density of the shale), dV_p is an integration over the connected pore space, dS denotes an integration over the grain/pore water interface, Q_S represents the surface charge density in the Stern layer, and Q_0 represents the grain surface charge density (including a contribution associated with substitu-

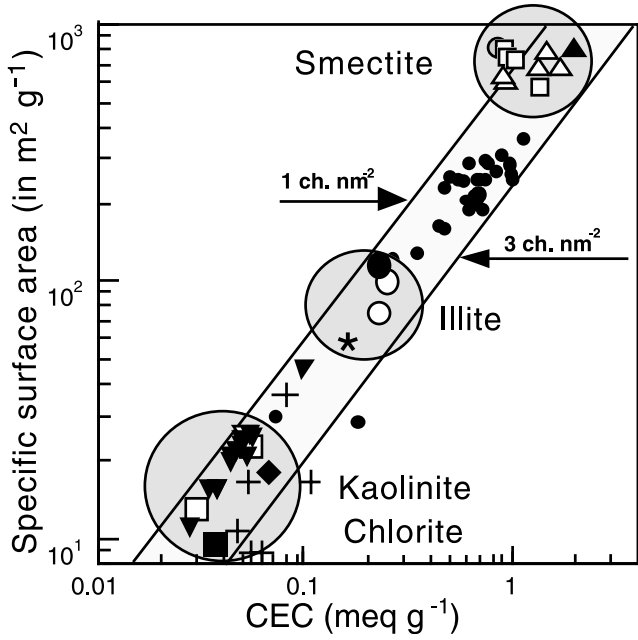


Figure 2. Specific surface area of clay minerals (in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) versus the CEC (in meq g^{-1} with $1 \text{ meq g}^{-1} = 96,320 \text{ C kg}^{-1}$ in SI units) for various clay minerals. The ratio between the CEC and the specific surface area gives the equivalent total surface charge density of the mineral surface. Experimental data are from 1, *Patchett* [1975] (small solid circles, shales with >50 clays; open triangles, montmorillonite; large open circles, illite; open squares, kaolinite); 2, *Lipsicas* [1984] (solid triangles, Vermiculite); 3, *Zundel and Siffert* [1985] (large solid circles, illite; large solid squares, kaolinite; solid losange, chlorite); 4, *Lockhart* [1980] (inverted open triangles, kaolinite); 5, *Sinitsyn et al.* [2000] (stars, illite); 6, *Avena and De Pauli* [1998] (grey solid circles: smectite); 7, *Shainberg et al.* [1988] (small squares, smectite); 8, *Su et al.* [2000] (crosses, shaly sands); and 9, *Ma and Eggleton* [1999, Table 3] (inverted solid triangles, kaolinite). The grey areas represent the domains of variations for kaolinite and chlorite, illite, and smectite.

tion in the crystalline framework). The electroneutrality condition yields

$$e\phi(\bar{C}_{(+)}^0 - \bar{C}_{(-)}^0) + \frac{e}{V} \int_{S_w} (\Gamma_{(+)}^0 - \Gamma_{(-)}^0) dS + \rho_g(1 - \phi) \text{CEC} = 0, \quad (3)$$

where e represents the elementary charge (positive, $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), $\Gamma_{(\pm)}^0$ is the surface density of counterions and coions (number of counterions per unit surface area) in the Stern layer, $\bar{C}_{(\pm)}^0$ represents the concentrations of counterions and coions in the pore space of the shale [*Leroy and Revil*, 2004]. The partition coefficient f_Q can be computed, in principle, from a TLM model and an iteration procedure from the following relationship:

$$f_Q = \frac{\int_{S_w} (\Gamma_{(+)}^0 - \Gamma_{(-)}^0) dS}{V_p(\bar{C}_{(+)}^0 - \bar{C}_{(-)}^0) + \int_{S_w} (\Gamma_{(+)}^0 - \Gamma_{(-)}^0) dS}. \quad (4)$$

Using the recent model by *Leroy and Revil* [2004], we obtain very high values for f_Q above 0.85. This means that most of the countercharge is located in the Stern layer. However, we point out that f_Q is difficult to constrain.

2.2. Low Salinity Limit

[16] The shale layer is in contact with two uncharged porous bodies containing a 1:1 brine (NaCl, for example) at salinity C_f^0 (Figure 3). The cations and anions of the brine penetrate the connected porosity of the shale until a thermodynamic equilibrium is reached. Note that the establishment of this equilibrium state is not instantaneous. The electrical field associated with charge deficiency of the clay minerals is shielded very efficiently by the countercharge. The macroscopic average of the local electrical field is zero, but there is a net electrical potential in the pore space of the shale.

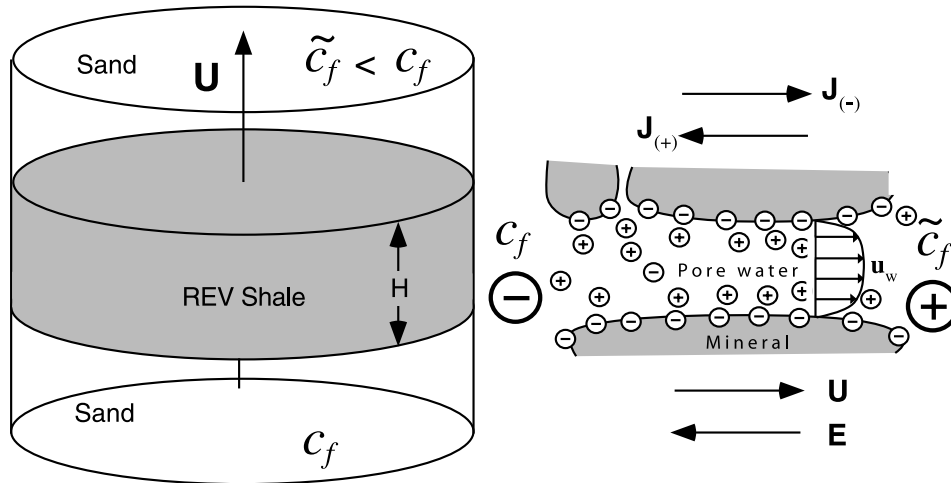


Figure 3. Sketch of the filtration of a 1:1 salt through a shale. The direction of the Darcy velocity U , the electrokinetic component of the electrical field E , and the electrokinetically induced ionic density fluxes are shown on the right side. The salinity of the effluent is noted \tilde{C}_f , while the salinity of the pore water forced into the shale is noted C_f .

[17] In the uncharged porous bodies the chemical potentials of the ions and water (i.e., the solvent) are defined by

$$\mu_{(\pm)}^0 = \mu_{(\pm)}^R + k_b T_0 \ln C_{(\pm)}^0 \quad (5)$$

$$\mu_w^0 = \mu_w^R + \Omega_w p_0 + k_b T_0 \ln C_w^0, \quad (6)$$

where k_b is the Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J K⁻¹), T_0 is the temperature (in K), and $\mu_{(+)}$, $\mu_{(-)}$, μ_w represent the chemical potentials of cations, anions, and water respectively, $C_{(+)}$, $C_{(-)}$, C_w are the volumetric concentrations of cations, anions, and water, respectively, Ω_w is the molecular volume of water, p is the pressure of water ($p_0 = \rho_f g z$ is the pressure due to the gravity body force), and the superscript 0 and R in equations (5) and (6) refer to the thermostatic state and a distinct reference state, respectively. The reference state corresponds to unit molar concentrations of the ionic species and to the isoelectric point for the shale, i.e., conditions for which the effective surface electrical potential of the clays is equal to zero (i.e., $Q_0 = 0$, the shale becomes an uncharged material).

[18] In the shale, the electrochemical potentials of the ions and water are given by

$$\bar{\mu}_{(\pm)}^0 = \bar{\mu}_{(\pm)}^R + k_b T_0 \ln \bar{C}_{(\pm)}^0 \pm e \bar{\varphi}_0 \quad (7)$$

$$\bar{\mu}_w^0 = \bar{\mu}_w^R + \Omega_w \bar{p}_0 + k_b T_0 \ln \bar{C}_w^0, \quad (8)$$

where $\bar{\varphi}_0$ and \bar{p}_0 are the electrical potential and pore fluid pressure in the pore water of the shale (in the thermostatic state). The overbar refers to the pore water of the shale, and the superscript 0 and R indicate that the concerned quantities are taken in the thermostatic and reference states, respectively. Note that electrical potential and pore fluid pressure refer to a single electrical potential and fluid pressure rather than a spatial distribution of these.

[19] Thermodynamic equilibrium between the brine in the reservoirs and the pore water of the shale takes the form of an equality between the chemical potential of the pore water of the shale and that of the brine in both the thermostatic and reference states,

$$\mu_{(\pm)}^0 = \bar{\mu}_{(\pm)}^0, \quad (9)$$

$$\mu_{(\pm)}^R = \bar{\mu}_{(\pm)}^R, \quad (10)$$

$$\mu_w^0 = \bar{\mu}_w^0, \quad (11)$$

$$\mu_w^R = \bar{\mu}_w^R. \quad (12)$$

Conservations of charge and mass in the pore water of the shale and in the brine reservoir are

$$\bar{C}_{(+)}^0 = \bar{C}_{(-)}^0 + \bar{Q}_V^0/e, \quad (13)$$

$$C_{(-)}^0 = C_{(+)}^0 = C_f^0, \quad (14)$$

$$\Omega_w \bar{C}_w^0 + \Omega_{(+)} \bar{C}_{(+)}^0 + \Omega_{(-)} \bar{C}_{(-)}^0 = 1, \quad (15)$$

$$\Omega_w C_w^0 + (\Omega_{(+)} + \Omega_{(-)}) C_f^0 = 1, \quad (16)$$

where C_f^0 is the salinity of the brine in the reservoirs, and $\Omega_{(\pm)}$ are the molecular volumes of cations and anions. Equation (13) is a consequence of equations (3) and (4). After some algebraic manipulations, equations (5), (7), (9), and (10) yield a modified version of the Donnan equilibrium conditions accounting for the partition of the counterions between the Stern and Gouy-Chapman layers:

$$C_{(+)}^0 C_{(-)}^0 = \bar{C}_{(+)}^0 \bar{C}_{(-)}^0, \quad (17)$$

$$\bar{C}_{(\pm)}^0 = C_f^0 \exp\left(-\frac{(\pm e) \bar{\varphi}_0}{k_b T_0}\right), \quad (18)$$

$$\bar{\varphi}_0 = -\frac{k_b T_0}{2e} \ln\left(\frac{\bar{C}_{(+)}^0}{\bar{C}_{(-)}^0}\right). \quad (19)$$

Combining equations (13) and (17) yields a second-order equation:

$$\bar{C}_{(+)}^{0^2} - (\bar{Q}_V^0/e) \bar{C}_{(+)}^0 - C_{(+)}^0 C_{(-)}^0 = 0. \quad (20)$$

The solution of (20) combined with (18) yields

$$\bar{C}_{(\pm)}^{0^2} = \left(\frac{\bar{Q}_V^{0^2}}{4e^2} + C_f^{0^2}\right)^{1/2} \pm \frac{\bar{Q}_V^0}{2e}, \quad (21)$$

$$\bar{\varphi}_0 = -\frac{k_b T_0}{2e} \ln\left[\frac{\sqrt{\bar{Q}_V^{0^2} + 4e^2 C_f^{0^2}} + \bar{Q}_V^0}{\sqrt{\bar{Q}_V^{0^2} + 4e^2 C_f^{0^2}} - \bar{Q}_V^0}\right]. \quad (22)$$

Equations (21) and (22) characterize the thermostatic state. Equation (21) corresponds to a modified version of the Teorell-Meyer-Siever (TMS) model [Teorell, 1935; Meyer and Sievers, 1936]. It provides the mean ionic concentrations inside the charged material, in the equilibrium state, as a function of the concentrations of the ionic species contained in the brine reservoir. Let us consider for example kaolinite with $\phi = 0.30$ (30% porosity), CEC = 0.04 meq g⁻¹ (Figure 2), in contact with a reservoir containing a sodium chloride solution at 10⁻³ mol L⁻¹. The grain mass

density is expected to be higher than the measured value reported in the literature (typically $\rho_g = 2580 \text{ kg m}^{-3}$), which includes the two hydration layers of the clay mineral. Taking into consideration the unit cell parameters of a perfect kaolinite hexagonal crystal ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$): $a = 0.5139 \text{ nm}$, $b = 0.8932 \text{ nm}$, $c = 0.7371 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, and $\beta = 104.8^\circ$, the volume of this elementary cell is $(a b c \sin \beta) = 0.3271 \text{ nm}^3$, its molecular weight 516.4 g mol^{-1} , and therefore its density is equal to $\rho_g = 2620 \text{ kg m}^{-3}$. With this grain density, this yields $\bar{Q}_V^0 = 2.38 \times 10^7 \text{ C m}^{-3}$. Taking $f_Q = 0.90$, this corresponds to $2.47 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ equivalent charge. Use of equation (21) yields $\bar{C}_{(+)}^0 = 2.474 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ and $\bar{C}_{(-)}^0 = 4.04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for the concentrations of counterions and coions, respectively. So the amount of coions contained in the pore water of the shale is extremely small by comparison with the number of counterions. Such a state is characteristic of clay-rich materials.

[20] The osmotic pressure is given by the Van't Hoff relationship

$$\pi_0 \equiv \bar{p}_0 - p_0 = -\frac{k_b T_0}{\Omega_w} \ln \left(\frac{\bar{C}_w^0}{C_w^0} \right), \quad (23)$$

$$\pi_0 \approx k_b T_0 (\bar{C}_{(+)}^0 + \bar{C}_{(-)}^0 - 2C_f^0), \quad (24)$$

$$\pi_0 \approx 2k_b T_0 C_f^0 \left[\cosh \left(\frac{e\bar{\varphi}_0}{k_b T_0} \right) - 1 \right], \quad (25)$$

where we have neglected the difference between the molecular volume of the water and that of the ions. For very dilute pore water, the osmotic pressure is given by $\pi_0 \approx k_b T_0 \bar{Q}_V^0 / e$. Taking, for example, $\bar{Q}_V^0 = 2.38 \times 10^6 \text{ C m}^{-3}$, $k_b = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, and $T_0 = 298 \text{ K}$ yields $\pi_0 \approx 61 \text{ kPa}$. A possible value of $\bar{Q}_V^0 = 23.8 \times 10^6 \text{ C m}^{-3}$ yields $\pi_0 \approx 0.61 \text{ MPa}$. So the osmotic pressure can reach very high values in shales. For smectites the osmotic pressure can be higher than 5 MPa. Note that there is another osmotic pressure contribution due to hydration forces between surfaces [Besseling, 1997]. However, the strength of the hydration force decreases rapidly with the distance between adjacent surfaces and affects only the interlayer porosity of 2:1 clays like smectites.

2.3. High Salinity Limit

[21] In the high salinity limit (typically $>0.5 \text{ mol L}^{-1}$) the diffuse layer disappears and the counterions are packed in the Stern layer. Outside the Stern layer the pore water has the same salinity as the pore water in the reservoir in contact with the shale layer. In this situation, which is not analyzed in this paper [see Revil, 1999] we expect the transport properties to be rather different than in the dilute limit considered here.

3. Volume-Averaging Approach and Local Equations

[22] We specify now the local equations in the vicinity of the thermodynamic equilibrium state. We also describe

the volume averaging approach used in the following sections.

3.1. Volume-Averaging Approach

[23] We consider the shale to be a random porous medium of volume V composed of the connected pore region of volume V_p and the grains of volume V_g ($V = V_p + V_g$). We note S_w the surface area between the grain and the connected pore space. The characteristic functions of the pore region θ and pore-solid interface M are defined by

$$\theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in V_p, \\ 0, & \mathbf{r} \in V_g, \end{cases} \quad (26)$$

$$M(\mathbf{r}) = |\nabla \theta(\mathbf{r})|, \quad (27)$$

respectively. The volume average of a vector \mathbf{a} (or a scalar) is defined by

$$\langle \mathbf{a} \rangle \equiv \mathbf{A} \equiv \frac{1}{V} \int_V \{ \theta(\mathbf{r}) \mathbf{a} + [1 - \theta(\mathbf{r})] \mathbf{a} \} dV, \quad (28)$$

$$\langle \mathbf{a} \rangle \equiv \mathbf{A} \equiv \frac{1}{V} \left[\int_{V_p} \mathbf{a} dV_p + \int_{V_g} \mathbf{a} dV_g \right]. \quad (29)$$

The pore water phase average is defined by

$$\bar{\mathbf{A}} \equiv \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \mathbf{a} dV_p. \quad (30)$$

[24] The porosity and specific surface area are defined as the volume average of the function $\theta(\mathbf{r})$ and $M(\mathbf{r})$, respectively, i.e.,

$$\phi \equiv \langle \theta(\mathbf{r}) \rangle, \quad (31)$$

$$\alpha \equiv S/V = \langle M(\mathbf{r}) \rangle, \quad (32)$$

where α is the average interfacial area per unit total volume. Although we assume isotropy in this paper, a few words on extension to anisotropic situations is needed since this model involves shales, which are usually anisotropic. Bercovici *et al.* [2001] define a fabric tensor as

$$\boldsymbol{\alpha} \equiv \frac{1}{V} \int_V \frac{\nabla \theta(\mathbf{r}) \nabla \theta(\mathbf{r})}{|\nabla \theta(\mathbf{r})|} dV, \quad (33)$$

which is symmetric by construction. The trace of this tensor is $\text{Tr}(\boldsymbol{\alpha}) = \alpha$ and if the system is isotropic $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha/3)\mathbf{I}$, where \mathbf{I} is the identity matrix. In anisotropic media, transport properties like permeability, electrical conductivity, and thermal conductivity are related to the fabric tensor $\boldsymbol{\alpha}$. However, the isotropic model developed hereafter is already complex enough (10 independent material properties to

determine) to keep a rigorous anisotropic theory for future investigations.

[25] Slattery's theorem yields [e.g., *Slattery, 1981; Howes and Whitaker, 1985*]

$$\langle \nabla a \rangle = \nabla \langle a \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_w} a \mathbf{n} dS \quad (34)$$

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{a} \rangle = \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{V} \int_{S_w} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} dS, \quad (35)$$

where \mathbf{n} is the unit vector normal to the pore-solid interface and directed from the pore solution to the solid when \mathbf{a} is defined in the connected pore space and from the solid to the pore solution when \mathbf{a} is defined in the matrix.

[26] Each state variable characterizing the system is considered as the sum of a term corresponding to the thermostatic state and a perturbation. For example, the concentrations, the electrical field, the electrical potential, and the temperature in the bulk pore water are written as

$$\bar{C}_{(\pm)} = \bar{C}_{(\pm)}^0 + \bar{c}_{(\pm)}, \quad (36)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_f^0 + \mathbf{e}_f, \quad (37)$$

$$\bar{\varphi} = \bar{\varphi}_0 + \delta\bar{\varphi}, \quad (38)$$

$$T = T_0 + \delta T, \dots \quad (39)$$

where $\mathbf{E}_f^0 = -\nabla \bar{\varphi}_0$, $\mathbf{e}_f = -\nabla \delta\bar{\varphi} - \nabla \psi$ (ψ is the local potential associated with the existence of a macroscopic electrical field at the scale of the system, see below) and so on. The first term represents the thermostatic state while the second term represents deviation from equilibrium. The determination of the variation $\delta\bar{\varphi} = \bar{\varphi} - \bar{\varphi}_0$ can be obtained from the TLM approach by solving the TLM equations in the new set of thermodynamic conditions [*Leroy and Revil, 2004*].

[27] The next step is to upscale the local equations. We consider that the driving forces are sufficiently weak so we can linearize the local equations and keep only first-order terms for which linear thermodynamics applies and Onsager's reciprocal relationships hold. As a consequence, all dispersive phenomena are ignored in the present model.

[28] To complete the averaging procedure, we define the representative elementary volume as an averaging disk of porous shale delimited by two large plane-parallel circular faces of area A separated by distance H ($V = AH$) (Figure 3). The disk is comprised between the two reservoirs defined in section 2. A potential difference can be defined between the two reservoirs. By dividing each potential difference by H , one obtains the appropriate macroscopic field in the direction normal to the disk faces (e.g., temperature gradient, pressure gradient, electrical field). The normal to the disk

faces is defined as the z direction of unit vector $\hat{\mathbf{z}}$ such that we have

$$\hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{E} = -\frac{\Delta\psi}{H}, \quad (40)$$

$$\Delta\psi \equiv \psi(H) - \psi(0), \quad (41)$$

for the macroscopic electrical field, for example. Similar macroscopic boundary conditions can be defined for the ionic concentrations, the pore fluid pressure, and the temperature.

[29] The final purpose of the volume-averaging approach is to show that the constitutive relationships for the fluxes obey linear relationships with respect to the thermodynamic forces:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_{(+)} \\ \mathbf{J}_{(-)} \\ \mathbf{U} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix} = -\mathbf{L} \begin{bmatrix} \nabla \tilde{\mu}_{(+)} \\ \nabla \tilde{\mu}_{(-)} \\ \nabla \bar{p} \\ \nabla T/T_0 \end{bmatrix}, \quad (42)$$

where \mathbf{L} is a 4×4 matrix with components L_{ij} , $\mathbf{J}_{(\pm)}$ are the macroscopic ionic fluxes, \mathbf{U} is the filtration (Darcy) velocity (in m s^{-1}), \mathbf{H} is the heat flux, $\tilde{\mu}_{(\pm)}$ is the gravior electrochemical potentials, and \bar{p} is the effective fluid pressure including osmotic and gravitational contributions.

3.2. Local Equations in the Connected Porosity

[30] In a Newtonian fluid the local ionic densities $\mathbf{j}_{(\pm)}$ and heat flux \mathbf{h} are related to the gradient of the electrochemical potentials $\nabla \tilde{\mu}_{(\pm)}$ and to the gradient of the temperature ∇T by the generalized Nernst-Planck equations [*Nernst, 1888; Planck, 1890; De Groot and Mazur, 1984, Chapter XI*]

$$\begin{bmatrix} \mathbf{j}_{(+)} - \bar{C}_{(+)} \mathbf{v}_f \\ \mathbf{j}_{(-)} - \bar{C}_{(-)} \mathbf{v}_f \\ \mathbf{h} - Q_f \mathbf{v}_f \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \frac{\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)}}{e} & 0 & \frac{\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} Q_{(+)}}{e} \\ 0 & \frac{\beta_{(-)} \bar{C}_{(-)}}{e} & \frac{\beta_{(-)} \bar{C}_{(-)} Q_{(-)}}{e} \\ \frac{\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} Q_{(+)}}{e} & \frac{\beta_{(-)} \bar{C}_{(-)} Q_{(-)}}{e} & \lambda_f T_0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nabla \tilde{\mu}_{(+)} \\ \nabla \tilde{\mu}_{(-)} \\ \nabla T/T_0 \end{bmatrix}, \quad (43)$$

where \mathbf{v}_f is the local velocity of the pore water and the other properties are defined in Table 1. Some values of the mobilities $\beta_{(\pm)}$ and partial molar heats of transport $Q_{(\pm)}$ are given in Table 4. The heats of transport represent the heats transported along with a unit diffusion flux of anions and cations. The heat of transport $Q_f = \rho_f C_v T_0$ is defined as the heat flux that occurs during isothermal water flow [*Chu et al., 1983*]. The gradients of the electrochemical potentials are

$$\nabla \tilde{\mu}_{(\pm)} = k_b T \nabla \ln \bar{C}_{(\pm)} - (\pm 1) e \mathbf{E}. \quad (44)$$

Note that for the ions the gravitational component can be ignored by comparison with the strength of the other contributions.

Table 4. Properties of Some Selected Ions at 25°C at Infinite Dilution

Ion	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
$\beta_{(\pm)}$, m ² s ⁻¹ V ⁻¹	5.19×10^{-8}	7.61×10^{-8}	8.47×10^{-8}
$Q_{(\pm)}$, ^a J mol ⁻¹	3.46×10^{-3}	2.59×10^{-3}	0.53×10^{-3}

^aFrom Lin [1991].

[31] The equation for the velocity of the pore fluid is the Navier-Stokes equation

$$\rho_f \left(\frac{\partial \mathbf{v}_f}{\partial t} + \mathbf{v}_f \cdot \nabla \mathbf{v}_f \right) = -\nabla p - \left(\frac{Q_f}{T_0} \right) \nabla T + \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f + \mathbf{F}_w + \mathbf{F}_{(+)} + \mathbf{F}_{(-)}, \quad (45)$$

where t is time and \mathbf{F}_i is the external (body) force per unit volume acting on the component i . Equation (45) is nothing else but a force balance equation for a representative elementary volume element of the pore fluid. We consider that the viscosity of the pore water is not altered by the existence of a net electrical field inside the pore network of the shale. Indeed, except for the two first hydration layers of the mineral surface, thermal motion in the pore water dominates electroviscous effects.

[32] The bulk forces applied to water are the gravity force, the electrical force (as the free charge density is unbalanced in the bulk pore water of the shale), and the thermal force. Indeed, a temperature gradient gives rise to an equivalent pressure gradient called the thermomolecular or thermo-osmotic pressure. This pressure is usually difficult to observe because it is easily obscured by thermomechanical and convective effects. The thermomolecular pressure is produced by an increase, in a temperature field, of the number of collisions between molecules. Each molecule receives a higher number of collisions from the direction where the temperature is the highest than from the opposite direction. This creates a global motion of the pore fluid, by viscous coupling, in the direction of the temperature field. This phenomenon has nothing to do with convection associated with buoyancy.

[33] The body forces that apply to the pore water and to the ions are

$$\mathbf{F}_w \approx \rho_f \mathbf{g} + Q_f \nabla T / T_0, \quad (46)$$

$$\mathbf{F}_{(\pm)} = \rho_{(\pm)} \mathbf{g} \pm e \bar{C}_{(\pm)} \mathbf{E} \approx \pm e \bar{C}_{(\pm)} \mathbf{E}. \quad (47)$$

In the assumption of slow incompressible viscous flow with a vanishingly small Reynolds number (Stokes fluid), the local fluid velocity is a solution of the Stokes problem described by the Stokes equation plus the continuity (mass balance) equation

$$-\nabla p + \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f + \mathbf{F}_f = 0, \quad (48)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_f = 0, \quad (49)$$

$$\mathbf{F}_f = \mathbf{F}_w + \mathbf{F}_{(+)} + \mathbf{F}_{(-)} = \rho_f \mathbf{g} + \bar{Q}_V \mathbf{E} + Q_f \nabla T / T_0, \quad (50)$$

and $\mathbf{v}_f = 0$ on S_W . In equation (50), $\bar{Q}_V = (1 - f_Q)Q_V = e(\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)})$ represents the excess of charge per unit

volume in the pore space of the shale in the thermodynamic state (section 2.1). Using the Hodge decomposition for an arbitrary vector F arising in the Stokes problem, *Avellaneda and Torquato* [1991] showed that the hydrodynamical response of the Stokes fluid is identical to the response obtained if F is replaced by $v\mathbf{E}$, where v is a constant and \mathbf{E} is the electrical field. This means that the expected hydrodynamic response for a temperature field will be similar to that given by the application of an electrical field. The reason for this is that, for steady state conditions, the gradient of the scalar potential in the Hodge decomposition of F corresponds to a fluctuation of the pore pressure that does not affect the pore fluid velocity field.

[34] We summarize now the key equations of the electrodynamic problem. The electrical field is a solution of the local Poisson problem

$$\epsilon_f \nabla \cdot \mathbf{E} = \bar{Q}_V \quad (51)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \bar{\psi}, \quad (52)$$

where ϵ_f is the dielectric constant of the pore water. The combination of the local Stokes and Poisson problems yields

$$\nabla \cdot \bar{\sigma}_f + \rho_f \mathbf{g} = 0, \quad (53)$$

$$\bar{\sigma}_f = -p\bar{\mathbf{I}} + \bar{\sigma}_f^V + \bar{T}_f^M - \rho_f C_v^f T \bar{\mathbf{I}}, \quad (54)$$

$$\bar{T}_f^M = \epsilon_f (\mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - \mathbf{E}^2 \bar{\mathbf{I}} / 2), \quad (55)$$

where $\bar{\sigma}_f$ is the Cauchy stress tensor of the pore fluid, $\bar{\sigma}_f^V$ and \bar{T}_f^M (positive in tension) represent the viscous contribution to the Cauchy stress tensor and the Maxwell stress tensor in the pore fluid, respectively (with the property $\nabla \cdot \bar{T}_f^M = \bar{Q}_V \mathbf{E}$), and $\mathbf{E} \otimes \mathbf{E}$ represents a dyadic product between vectors.

3.3. Effective Electrical Potential and Fluid Pressure

[35] The electrical potential in the pore space is the sum of two contributions. The first is due to the electrical double layer and the second results from the existence of macroscopic thermodynamic disequilibrium conditions resulting in ions migration. This yields $\bar{\psi} = \bar{\varphi} + \psi$, where $\bar{\varphi}$ results from (microscopic) electrical double layer effects, whereas ψ results from macroscopic disturbances affecting the migration of the ionic species. So the electrical body force ($\mathbf{F}_{(+)} + \mathbf{F}_{(-)}$) entering the Stokes equation is split into two contributions

$$\mathbf{F}_{(+)} + \mathbf{F}_{(-)} = -\bar{Q}_V \nabla \bar{\psi}, \quad (56)$$

$$\mathbf{F}_{(+)} + \mathbf{F}_{(-)} = -\bar{Q}_V \nabla \bar{\varphi} - \bar{Q}_V \nabla \psi. \quad (57)$$

The first contribution is responsible for swelling pressure whereas the second contribution is responsible for various

electro-osmotic contributions in the Stokes equation. Equating the chemical potentials of the ions present in the pore space with that of a fictitious salt solution locally in equilibrium with the local pore water solutions yields [e.g., *Moyne and Murad, 2002*]

$$\bar{C}_{(\pm)} = C_f \exp \left[-\frac{(\pm e)\bar{\varphi}}{k_b T} \right] \quad (58)$$

$$\bar{Q}_V = e(\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)}) = -2eC_f \sinh \left[\frac{e\bar{\varphi}}{k_b T} \right], \quad (59)$$

which extends equation (18) to the thermodynamic state. Incorporating $-\bar{Q}_V \nabla \bar{\varphi}$ and the body force due to gravity into the pore fluid pressure gradient term define an effective pore fluid pressure as

$$\bar{p} = p + \int_0^{\bar{\varphi}} \bar{Q}_V d\bar{\varphi}' + \rho_f g z, \quad (60)$$

$$\bar{p} = p - 2eC_f \int_0^{\bar{\varphi}} \sinh \left[\frac{e\bar{\varphi}'}{k_b T} \right] d\bar{\varphi}' + \rho_f g z, \quad (61)$$

$$\bar{p} = p - 2C_f k_b T \left[\cosh \left(\frac{e\bar{\varphi}}{k_b T} \right) - 1 \right] + \rho_f g z, \quad (62)$$

$$\bar{p} = p - k_b T [\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)} - 2C_f] + \rho_f g z, \quad (63)$$

$$\bar{p} = p - \pi + \rho_f g z, \quad (64)$$

(z positive upward by convention) and $\nabla \bar{p} = \nabla (p - \pi) - \rho_f \mathbf{g}$. The swelling pressure is given by the Van't Hoff relationship, as in the thermostatic case

$$\pi = k_b T (\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)} - 2C_f), \quad (65)$$

and in the dilute case, $\pi \approx k_b T \bar{Q}_V / e$. Note that the osmotic pressure is a natural consequence of the overlapping between the diffuse layers of adjacent mineral surfaces in the microporosity. Similar to the electrical potential, the pore fluid effective pressure is the sum of the pore fluid pressure of a fictitious solution in local equilibrium with the pore water and a swelling pressure term due to electrical double layer interaction effects. The motivation for the introduction of the effective fluid pressure lies in the fact that gradients in both hydrostatic and osmotic pressure can produce flow of the pore fluid. The Stokes problem becomes

$$-\nabla \bar{p} + \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f + \rho_f C_v \nabla T - \bar{Q}_V \nabla \psi = 0 \quad (66)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_f = 0. \quad (67)$$

4. Conductivity Terms

[36] We first specify here a set of relationships between the texture that we wish to characterize by a minimum set of textural parameters, and the four macroscopic conductivity terms entering the macroscopic constitutive equation (42).

4.1. Electrical Conductivity

[37] The conductivity terms L_{11} and L_{22} are obtained by upscaling the ionic fluxes in absence of all the driving forces except the electromotive force (i.e., the electrical potential difference applied on the two reservoirs). The pore water phase average of the macroscopic current density (see equation (30)) is

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \mathbf{j}_{(\pm)} dV_p, \quad (68)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = \frac{-(\pm 1)\beta_{(\pm)}}{V_p} \int_{V_p} \bar{C}_{(\pm)} \mathbf{E} dV_p, \quad (69)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = \frac{-(\pm 1)\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}^0}{V_p} \int_{V_p} \mathbf{e}_f dV_p, \quad (70)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = \frac{(\pm 1)\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}^0}{V_p} \int_{V_p} \nabla \psi dV_p, \quad (71)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = \frac{(\pm 1)\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}^0 \Delta \psi}{V_p H} \int_{V_p} \nabla \Gamma dV_p, \quad (72)$$

where we have kept only first-order terms and where the Γ field satisfies the following boundary value fundamental problem [*Pride, 1994*]:

$$\nabla^2 \Gamma = 0, \mathbf{r} \in V_p, \quad (73)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \Gamma = 0, \mathbf{r} \in S_w, \quad (74)$$

$$\Gamma = \begin{cases} H, & \text{on } z = H, \\ 0, & \text{on } z = 0. \end{cases} \quad (75)$$

Using Slaterry's theorem (equation (34)) yields

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = \frac{(\pm 1)\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}^0 \Delta \psi}{\phi H} \left[\nabla \left(\frac{1}{V} \int_{V_p} \Gamma dV_p \right) + \frac{1}{V} \int_{S_w} \mathbf{n} \Gamma dS \right], \quad (76)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = \frac{(\pm 1)\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}^0}{\phi} \left[\phi + \frac{\hat{\mathbf{z}}}{V} \cdot \int_S \mathbf{n} \Gamma dS \right] \left(\frac{\Delta \psi}{H} \right) \hat{\mathbf{z}}, \quad (77)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = -(\pm 1) \frac{\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}^0}{F \phi} \nabla \psi, \quad (78)$$

where F is the so-called electrical formation factor defined by

$$\frac{1}{F} = \phi + \frac{\bar{z}}{\bar{V}} \cdot \int_S \mathbf{n} \Gamma dS. \quad (79)$$

The formation factor can be also determined by averaging the Joule dissipation of energy. This yields the representation formula $1/F = \langle \mathbf{e} \cdot \mathbf{e} \rangle$ where angle brackets represent the volume average (29) and $\mathbf{e} \equiv -\mathbf{E}/(\Delta\psi/H)$ is a normalized electrical field, i.e., the local electrical field divided by the modulus of the volume-averaged electrical field given by equations (40) and (41). In both case, the formation factor represents the fraction of the connected porosity that controls migration of the charge carriers through the connected pore space. The tortuosity α_∞ (≥ 1) is defined by $\alpha_\infty \equiv F\phi$.

[38] The ionic contributions $\bar{\sigma}_{(\pm)}^0$ to the electrical conductivity $\bar{\sigma}_f^0$ of the pore fluid in the shale are defined by

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = -\frac{(\pm 1)\bar{\sigma}_{(\pm)}^0}{e\alpha_\infty} \nabla\psi, \quad (80)$$

$$\bar{\sigma}_{(\pm)}^0 = \bar{C}_{(\pm)}^0 \beta_{(\pm)} e. \quad (81)$$

The pore water phase average of the electrical current associated with the connected porosity is

$$\bar{\mathbf{J}} = e(\bar{\mathbf{J}}_{(+)} - \bar{\mathbf{J}}_{(-)}) = -\left(\bar{\sigma}_f^0/\alpha_\infty\right) \nabla\psi. \quad (82)$$

We introduce the key dimensionless number

$$R \equiv \frac{\bar{Q}_V^0}{2eC_f^0} = \frac{(1-f_Q)\bar{Q}_V^0}{2eC_f^0}, \quad (83)$$

which represents the excess of counterions contained in the pore water of the shale divided by the brine concentration. In the low salinity domain we use the results obtained in section 2.3 using the Donnan equilibrium assumption. Taking equations (21), (78), (82), and (83) yields the electrical conductivity of the shale and its ionic contributions:

$$\bar{\sigma}_f^0 = C_f^0 e \left[(R + \sqrt{R^2 + 1})\beta_{(+)} + (-R + \sqrt{R^2 + 1})\beta_{(-)} \right] \quad (84)$$

$$\bar{\sigma}_{(\pm)}^0 = C_f^0 e \beta_{(\pm)} \left(\sqrt{R^2 + 1} + (\pm 1)R \right). \quad (85)$$

The electrical conductivity of the brine in the reservoir in contact with the shale is $\sigma_f^0 = e(C_{(+)}^0 \beta_{(+)} + C_{(-)}^0 \beta_{(-)})$, where $\beta_{(\pm)}$ represents the mobility of cations or anions (Table 4) and $C_f^0 = C_{(+)}^0 = C_{(-)}^0$ (salinity in the two reservoirs). If the mobility of cations and anions are similar, as is the case for NaCl and KCl solutions, the electrical conductivity of the pore water in the shale is given by $\bar{\sigma}_f^0 \approx \sigma_f^0 \sqrt{1 + R^2}$, i.e., the conductivity of the pore water of the shale is always higher than the electrical conductivity of the brine in the reservoir in

contact with the shale. In addition, we observe that the electrical conductivity of the pore water in the shale is a nonlinear function of the dimensionless number R . The asymptotic behavior of these equations yields a low salinity limit $\bar{\sigma}_f^0 (R \gg 1) = \bar{Q}_V^0 \beta_{(+)}$. Taking $\beta_{(+)}(\text{Na}^+, 25^\circ\text{C}) = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (Table 4) and $\bar{Q}_V^0 = 2.38 \times 10^6 \text{ C m}^{-3}$ yields $\bar{\sigma}_f^0 (R \gg 1) \approx 0.123 \text{ S m}^{-1}$. With $\bar{Q}_V^0 = 23.8 \times 10^6 \text{ C m}^{-3}$, we obtain $\bar{\sigma}_f^0 (R \gg 1) \approx 1.2 \text{ S m}^{-1}$. Both are very high value indicating that the pore water of shale is always very conductive even when the shale is in contact with an ion depleted electrolyte.

[39] The macroscopic current density and its contributions are

$$\mathbf{J} = \phi \bar{\mathbf{J}} = -\sigma_0 \nabla\psi \quad (86)$$

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = \phi \bar{\mathbf{J}}_{(\pm)} = -\sigma_{(\pm)}^0 \nabla\psi, \quad (87)$$

where σ_0 is the DC electrical conductivity of the porous shale (in the thermostatic state) and $\sigma_{(\pm)}^0$ represent the contributions to σ_0 ($\sigma_0 = \sigma_{(+)}^0 + \sigma_{(-)}^0$). It follows that we have

$$\sigma_0 = \bar{\sigma}_f^0 / F \quad (88)$$

$$\sigma_{(\pm)}^0 = \bar{\sigma}_{(\pm)}^0 / F = C_f^0 e \beta_{(\pm)} \left(\sqrt{R^2 + 1} + (\pm 1)R \right) / F. \quad (89)$$

Equation (88) can also be obtained directly from the differential effective medium theory assuming that the porous material is composed of insulating grains immersed in a continuous fluid of conductivity $\bar{\sigma}_f^0$. Such type of analysis yields $F = \phi^{-m}$, where the cementation exponent m can be related to the shape distribution of the grains [Mendelson and Cohen, 1982].

[40] We introduce the Hittorf numbers $T_{(\pm)}^0$ for the cations and the anions. The Hittorf numbers represent the fraction of electrical current transported by the cations and anions in the pore water of the shale. This definition immediately yields

$$T_{(\pm)}^0 \equiv \frac{\sigma_{(\pm)}^0}{\sigma_0} \quad (90)$$

$$T_{(\pm)}^0 \equiv \frac{\beta_{(\pm)} (\sqrt{R^2 + 1} + (\pm 1)R)}{\left[(R + \sqrt{R^2 + 1})\beta_{(+)} + (-R + \sqrt{R^2 + 1})\beta_{(-)} \right]}, \quad (91)$$

with the property $T_{(+)}^0 + T_{(-)}^0 = 1$, $0 \leq T_{(\pm)}^0 \leq 1$, in the limit $R \gg 1$, $T_{(\pm)}^0 = 0$, and in the limit $R = 0$, $T_{(\pm)}^0 = t_{(\pm)}$ where $t_{(\pm)}$ are the Hittorf numbers of the ions of the brine in the reservoir in contact with the shale. They are defined by $t_{(\pm)} = \beta_{(\pm)} / (\beta_{(+)} + \beta_{(-)})$ [MacInnes, 1961].

[41] Finally, the components L_{11} and L_{22} of \mathbf{L} in equation (42) are

$$L_{11} = \sigma_{(+)}^0 / e^2, \quad (92)$$

$$L_{22} = \sigma_{(-)}^0 / e^2. \quad (93)$$

Note that in the modeling of surface conductivity, we have not accounted for the contribution of the Stern layer. This is

because this contribution, while being important at a frequency of few kilohertz where electrical conductivity measurements are usually performed, could be essentially negligible in the DC domain [e.g., *Arulanandan*, 1969].

4.2. Permeability

[42] The Darcy filtration velocity is obtained by volume averaging the local water velocity \mathbf{v}_f in the connected pore space:

$$\mathbf{U} = \frac{1}{V} \int_{V_p} \mathbf{v}_f dV_p. \quad (94)$$

The pore fluid velocity \mathbf{v}_f and the effective pore fluid pressure \bar{p} (which encapsulates the gravity and osmotic contributions) are local functions of the position \mathbf{r} in the connected pore space. They are related to the macroscopic fluid pressure gradient by [*Pride*, 1994]

$$\mathbf{v}_f(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{g}(\mathbf{r})}{\eta_f} \frac{\Delta \bar{p}}{H} \quad (95)$$

$$\bar{p}(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) \frac{\Delta \bar{p}}{H}. \quad (96)$$

The local Stokes equation (66) reduces to $\eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f = \nabla \bar{p}$. Equations (67), (95), and (96) yield

$$\nabla^2 \mathbf{g} = \nabla h, \mathbf{r} \in V_p, \quad (97)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{g} = 0, \mathbf{r} \in V_p, \quad (98)$$

$$\mathbf{g} = 0, \mathbf{r} \in S_w, \quad (99)$$

and the field \mathbf{g} and h are null in the matrix. From equations (94) and (97)–(99) the Darcy filtration velocity is governed by the Darcy's law:

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} \nabla \bar{p} \quad (100)$$

$$k = -\frac{1}{V} \int_{V_p} \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}) dV_p. \quad (101)$$

The permeability can be also determined by averaging the viscous dissipation of energy in the pore fluid. This yields the representation formula $k = \langle \bar{\sigma}_f^V : \bar{\sigma}_f^V \rangle / (\Delta p / H)^2$ where angle brackets represent the volume average given by equation (29), $\bar{\sigma}_f^V$ is the viscous contribution to the Cauchy stress tensor of the pore fluid (see equation (54)), and the colon indicates a tensor dot product ($\mathbf{a}:\mathbf{b} = a_{ij}b_{ij}$ with the Einstein convention). The coefficient L_{33} of \mathbf{L} in equation (42) is

$$L_{33} = \frac{k}{\eta_f}. \quad (102)$$

By replacing the boundary condition (101) by the less restrictive one $\mathbf{n} \cdot \mathbf{g} = 0, \mathbf{r} \in S_w$ (implying $\mathbf{g} \neq 0, \mathbf{r} \in S_w$), *Pride*

[1994] obtained an approximate expression relating the DC permeability to a characteristic pore length Λ and to the electrical formation factor F (defined by equation (81)),

$$k \approx \frac{\Lambda^2}{8F} \quad (103)$$

$$\Lambda = 2 \frac{\int_V |\nabla \Gamma|^2 dV_p}{\int_{S_w} |\nabla \Gamma|^2 dS}, \quad (104)$$

where Γ is solution of the boundary value problem (73)–(75). The parameter Λ , introduced by *Johnson et al.* [1987] is a weighted pore volume-to-surface ratio that provides a measure of the dynamically connected part of the pore network [*Avellaneda and Torquato*, 1991; *Kostek et al.*, 1992]. For a network of capillaries of radius R , $\Lambda = R$. For a granular material with grain diameter d , *Revil and Cathles* [1999] obtained $\Lambda = d/2m(F - 1)$, where $F = \phi^{-m}$ is the electrical formation factor. The length scale Λ is also closely related to the characteristic pore throat diameter l_c determined from mercury intrusion and percolation concepts by $l_c/2\Lambda \approx 2.66$ [*Wong*, 1994].

4.3. Thermal Conductivity

[43] In absence of any driving forces other than the application of a thermal gradient between the two reservoirs, the macroscopic heat flux is obtained by volume averaging the local heat flux,

$$\mathbf{H} \equiv \frac{1}{V} \left[\int_{V_p} \mathbf{h} dV_p + \int_{V_g} \mathbf{h} dV_g \right] = -\lambda \nabla T, \quad (105)$$

where λ is the thermal conductivity of the water-saturated porous shale. The boundary conditions for the thermal conductivity problem are given by *Revil* [2000, and references therein]. A simple phase average yields $L_{44} = \lambda = (1 - \phi)\lambda_g + \phi\lambda_f$ where λ_g and λ_f are the thermal conductivities of the grains and pore fluid, respectively. Despite the fact that this expression works rather well, a more precise relationship is sometimes needed. *Revil* [2000] derived an equation for the effective thermal conductivity of a water-saturated granular composite based on the differential effective medium approach

$$\lambda = \frac{\lambda_f}{f} \left[f\Theta + \frac{1}{2}(1 - \Theta) \left(1 - \Theta + \sqrt{(1 - \Theta)^2 + 4f\Theta} \right) \right] \quad (106)$$

$$f \equiv \phi^{1-m}. \quad (107)$$

where the dimensionless number $\Theta \equiv \lambda_g/\lambda_f$ is the ratio between the thermal conductivity of the grain to the thermal conductivity of the pore fluid and m is the electrical cementation exponent. The dimensionless parameter f is a “thermal formation factor” for the thermal conductivity problem. It is related to the electrical formation factor F by

$f = F^{1/(m-1)}$ [Revil, 2000]. Equation (106) is equivalent to a single phase average only if $m \approx 2$.

4.4. Summary of the Key Parameters

[44] The influence of the texture upon the evaluation of the four conductivity terms depends on three independent properties, the porosity ϕ , the cementation exponent m (m and ϕ allow to determine the electrical and thermal formation factors, F and f), and the length scale Λ . In addition, the effective charge per unit pore volume \bar{Q}_V^0 plays a critical role in the electrical conductivity problem. In section 5 we show that no other textural parameters are needed to evaluate the influence of the texture upon the coupling terms.

5. Coupling Terms

[45] We determine now the 12 coupling terms (six terms if Onsager reciprocity holds). The first assumption made here is related to the interdependency of ionic transport inside the connected pore volume except for electrical coupling. In other words, there is no diffusion flux of ionic species that is not controlled by solvent transfer. This leads directly to

$$L_{12} = L_{21} = 0 \quad (108)$$

in equation (42). This assumption is valid in the dilute case $< 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ [e.g., Newman, 1967].

[46] We turn our attention to the determination of the ionic flux densities associated with fluid flow under a fluid pressure gradient (electrokinetic contributions). We consider $\mathbf{v}_f = 0$ at the interface between the Stern and the Gouy-Chapman diffuse layers. So only the ions contained in the Gouy-Chapman diffuse layer are dragged along with the flux of the pore water. The fluid pressure gradient is considered to be the unique driving force here and again we linearize the flux. This yields

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = \frac{1}{V} \int_{V_p} \bar{C}_{(\pm)} \mathbf{v}_f dV_p, \quad (109)$$

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = \frac{\bar{C}_{(\pm)}^0}{V} \int_{V_p} \mathbf{v}_f dV_p, \quad (110)$$

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{k}{\eta_f} \bar{C}_{(\pm)}^0 \nabla \bar{p}, \quad (111)$$

$$L_{13} = \frac{k}{\eta_f} \bar{C}_{(+)}^0, \quad (112)$$

$$L_{23} = \frac{k}{\eta_f} \bar{C}_{(-)}^0. \quad (113)$$

[47] The conjugated effect is called electro-osmosis. The electro-osmotic flow is obtained by volume averaging the

local Stokes equation with a source term associated with the free charge density of the pore space:

$$\langle \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f \rangle = \langle \bar{Q}_V^0 \mathbf{E} \rangle. \quad (114)$$

We rewrite the local fluid velocity as the sum of two contributions, one is associated with the cations and the other to the anions. We assume that the movement of cations and anions are independent of each other except through the influence of the electrical field, so $\mathbf{v}_f = \mathbf{v}_{(+)} + \mathbf{v}_{(-)}$ and

$$\langle \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_{(\pm)} \rangle = \langle \pm e \bar{C}_{(\pm)} \mathbf{E} \rangle. \quad (115)$$

Using equations (36) and (37) and using the fact that in the thermostatic state $\langle \mathbf{E}_f^0 \rangle = 0$, we obtain

$$\langle \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_{(\pm)} \rangle = \pm e \bar{C}_{(\pm)}^0 \langle \mathbf{e}_f \rangle, \quad (116)$$

where we have kept only first-order perturbations in the product of the state variables. The pore fluid velocities $\mathbf{v}_{(\pm)}$ and the local electrical potential ψ are local functions of the position \mathbf{r} in the connected pore space:

$$\mathbf{v}_{(\pm)}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{g}_{(\pm)}(\mathbf{r})}{\eta_f} \frac{\Delta \psi}{H} \quad (117)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r}) \frac{\Delta \psi}{H}, \quad (118)$$

where the functions $\mathbf{g}_{(\pm)}(\mathbf{r})$ obey the following boundary value problem

$$\nabla^2 \mathbf{g}_{(\pm)} = \pm e \bar{C}_{(\pm)}^0 \nabla \Gamma, \mathbf{r} \in V_p, \quad (119)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{g}_{(\pm)} = 0, \mathbf{r} \in V_p, \quad (120)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{g}_{(\pm)} = 0, \mathbf{r} \in S_w. \quad (121)$$

Note that the boundary conditions (121) are consistent with the use of the approximation leading to equation (103). This yields

$$\mathbf{U}_{(\pm)} = \frac{\pm e \bar{C}_{(\pm)}^0}{\eta_f} \langle \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{g}_{(\pm)}(\mathbf{r}) \rangle \nabla \psi. \quad (122)$$

The net filtration velocity of the brine is obtained by $\mathbf{U} = \mathbf{U}_{(+)} + \mathbf{U}_{(-)}$. This yields $\mathbf{U} = -(\bar{Q}_V^0 k / \eta_f) \nabla \psi$. As $\mathbf{U}_{(+)} = L_{31} \nabla \bar{\mu}_{(+)}$ and $\mathbf{U}_{(-)} = L_{32} \nabla \bar{\mu}_{(-)}$ in equation (42), we obtain

$$L_{31} = \frac{k}{\eta_f} \bar{C}_{(+)}^0 \quad (123)$$

$$L_{32} = \frac{k}{\eta_f} \bar{C}_{(-)}^0. \quad (124)$$

Comparison between equations (112), (113), (123), and (124) shows that $L_{13} = L_{31}$, $L_{23} = L_{32}$.

[48] We determine now the terms L_{41} and L_{42} in equation (42). Thermal diffusion and the “diffusional thermoeffect” result from the coupling between ionic and heat transport in the pore water of the shale. The underlying physics of this coupling is related to the relative motion of ions associated with a change in the local intensity of the intermolecular forces. The adjustment occasioned by such relative motion of the ions also result in a finite heat effect. We consider here the case of a solute ion transported from reservoir II at temperature T to reservoir I at temperature T_0 in a stationary solvent. In this case, a quantity of heat is absorbed from reservoir II corresponding to the heat $Q_{(\pm)}$ transported by the ions (Dufour effect). The heat flux associated with migration of anions and cations in a stationary solvent is approximately given by

$$\mathbf{H} = Q_{(+)}\mathbf{J}_{(+)} + Q_{(-)}\mathbf{J}_{(-)} \quad (125)$$

$$\mathbf{H} = -\frac{Q_{(+)}\sigma_{(+)}^0}{e^2}\nabla\tilde{\mu}_{(+)} - \frac{Q_{(-)}\sigma_{(-)}^0}{e^2}\nabla\tilde{\mu}_{(-)}, \quad (126)$$

and $L_{41} = \sigma_{(+)}^0 Q_{(+)}/e^2$ and $L_{42} = \sigma_{(-)}^0 Q_{(-)}/e^2$ in equation (42).

[49] The symmetrical effect is called thermodiffusion or Soret effect. The macroscopic ionic densities are given by $\mathbf{J}_{(\pm)} = \langle \mathbf{j}_{(\pm)} \rangle$, and therefore

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{1}{V} \int_{V_p} \left(\frac{\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)}}{eT_0} Q_{(\pm)} \nabla T \right) dV_p \quad (127)$$

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{\sigma_{(\pm)}^0 Q_{(\pm)}}{e^2 T_0} \nabla T + \dots, \quad (128)$$

keeping again only first-order terms. Onsager reciprocity is again satisfied ($L_{14} = L_{41}$, $L_{24} = L_{42}$).

[50] The last coupling terms to define are the coefficients L_{34} and L_{43} in equation (42). The heat flow associated with the application of a fluid pressure gradient applied between the two reservoirs is proportional to the flux of matter. The proportionality coefficient corresponds to the heat transferred by unit mass. It is called the “heat of transfer of the thermomechanical effect” (note, however, that this expression should be avoided because, strictly speaking, there is no mechanical effect involved here). The heat flux is carried along with pore water during transport of the solvent through the porous material:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{V} \int_{V_p} Q_f \mathbf{v}_f dV_p, \quad (129)$$

$$\mathbf{H} \approx \frac{Q_f}{V} \int_{V_p} \mathbf{v}_f dV_p, \quad (130)$$

$$\mathbf{H} = -\frac{Q_f k}{\eta_f} \nabla \bar{p}, \quad (131)$$

where we have used equations (94), (100), and (101). This yields $L_{43} = Q_f k / T_0 \eta_f$ for the thermomechanical coefficient.

[51] The conjugated effect is called thermo-osmosis. In thermo-osmosis the driving force is a temperature gradient between the two reservoirs. This temperature gradient causes the ions to migrate, setting up a flow of the solvent through viscous coupling. Volume averaging the Stokes equation yields

$$\langle \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f \rangle = \langle Q_f \nabla T / T_0 \rangle. \quad (132)$$

The pore fluid velocity \mathbf{v}_f and the pore fluid temperature T are local functions of the position \mathbf{r} in the connected pore space:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{g}(\mathbf{r})}{\eta_f} \frac{\Delta T}{H} \quad (133)$$

$$T(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r}) \frac{\Delta T}{H}, \quad (134)$$

and the vector $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ obeys to

$$\nabla^2 \mathbf{g}(\mathbf{r}) = (Q_f / T_0) \nabla \Gamma, \mathbf{r} \in V_p, \quad (135)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}) = 0, \mathbf{r} \in V_p, \quad (136)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{g} = 0, \mathbf{r} \in S_w. \quad (137)$$

Note that the boundary conditions (137) are consistent with the approximation (103). This yields

$$\mathbf{U} = \frac{Q_f}{\eta_f T_0} \langle \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}) \rangle \nabla T \quad (138)$$

$$\mathbf{U} \approx \frac{Q_f k}{\eta_f T_0} \nabla T, \quad (139)$$

and therefore $L_{34} = Q_f k / T_0 \eta_f = \rho_f C_v^f k / \eta_f$ and $L_{34} = L_{43}$. The term L_{34} is called the thermo-osmotic coefficient.

6. Final Form of the Constitutive Equations

[52] An explicit form of the phenomenological linear flux force equations and the macroscopic continuity equations is

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_{(+)} \\ \mathbf{J}_{(-)} \\ \mathbf{U} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix} = -\mathbf{L} \begin{bmatrix} \nabla \tilde{\mu}_{(+)} \\ \nabla \tilde{\mu}_{(-)} \\ \nabla \bar{p} \\ \nabla T / T_0 \end{bmatrix} \quad (140)$$

$$\nabla \cdot \begin{bmatrix} M_{(+)} \mathbf{J}_{(+)} \\ M_{(-)} \mathbf{J}_{(-)} \\ \rho_f \mathbf{U} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix} = -\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} M_{(+)} \bar{C}_{(+)} \phi \\ M_{(-)} \bar{C}_{(-)} \phi \\ \rho_f \phi \\ \rho C_v T \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} M_{(+)} R_{(+)} \\ M_{(-)} R_{(-)} \\ \rho_f F \\ Q_s \end{bmatrix}, \quad (141)$$

where $M_{(\pm)} = \rho_{(\pm)} \Omega_{(\pm)}$ are the molecular weight of the ions, C_v is the specific heat (per unit mass) of the porous shale (in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), $R_{(\pm)}(\mathbf{r})$ are the production rates of cations and

anions per unit volume of the porous shale (in $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), Q_s is the source term per unit mass for heat, and $F(\mathbf{r})$ represents the volumetric bulk production rate of the pore fluid (water plus ions) per unit total volume (in s^{-1}) ($F(\mathbf{r})$ is positive in the case of injection and negative in the case of abstraction). The matrix \mathbf{L} is given by

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{(+)}^0}{e^2} & 0 & \bar{C}_{(+)}^0 \frac{k}{\eta_f} & \frac{\sigma_{(+)}^0}{e^2} Q_{(+)} \\ 0 & \frac{\sigma_{(-)}^0}{e^2} & \bar{C}_{(-)}^0 \frac{k}{\eta_f} & \frac{\sigma_{(-)}^0}{e^2} Q_{(-)} \\ \bar{C}_{(+)}^0 \frac{k}{\eta_f} & \bar{C}_{(-)}^0 \frac{k}{\eta_f} & \frac{k}{\eta_f} & \frac{k}{\eta_f} \rho_f C_v^f \\ \frac{\sigma_{(+)}^0}{e^2} Q_{(+)} & \frac{\sigma_{(-)}^0}{e^2} Q_{(-)} & \frac{k}{\eta_f} \rho_f C_v^f & \lambda T_0 \end{bmatrix}. \quad (142)$$

Now that the petrophysical model for the full set of the material properties is complete, we proceed in the next section to an application to brine filtration and diffusion processes through shales. An alternative form of the constitutive equations is discussed in Appendix A.

7. Filtration and Diffusion Efficiencies

[53] It has been known for a long time that rocks containing large amounts of clay minerals exhibit permselective brine filtration properties [e.g., *Russel, 1933; Hanshaw and Coplen, 1973*]. As a result of anion (and sometimes cation) depletion from the connected porosity, the effluent is observed to be less saline than the original solution entering the clay-rich material. This property of clay-rich rocks has received several names in the literature like salt filtering, reverse or negative osmosis, hyperfiltration or ultrafiltration (Figure 3). This process could influence partly salinity profiles in siliciclastic-filled sedimentary basins like in the Gulf Coast of Mexico.

[54] In isothermal conditions a straight application of the model developed in section 6 yields

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -(\pm 1) \frac{\sigma_{(\pm)}^0}{e} \nabla \psi - \frac{\sigma_{(\pm)}^0}{e^2} \nabla \mu_{(\pm)} + \bar{C}_{(\pm)}^0 \mathbf{U}, \quad (143)$$

where we have neglected the various electro-osmotic contributions occurring in the Darcy filtration velocity in regard to the flux associated with the imposed fluid pressure gradient. The electrical current density is then given by

$$\mathbf{J} = e(\mathbf{J}_{(+)} - \mathbf{J}_{(-)}) \quad (144)$$

$$\mathbf{J} = -\sigma_0 \nabla \psi + \frac{k_b T}{e} (\sigma_{(-)}^0 - \sigma_{(+)}^0) \nabla \ln C_f + \frac{\eta_f L_0}{k} \mathbf{U}. \quad (145)$$

The electrokinetic coefficient L_0 is defined by

$$L_0 = e(L_{13} - L_{23}) = \frac{k}{\eta_f} (\bar{C}_{(+)}^0 - \bar{C}_{(-)}^0) \quad (146)$$

$$L_0 = \frac{\bar{Q}_v k}{\eta_f}. \quad (147)$$

The condition $\mathbf{J} = 0$ yields

$$\nabla \psi = \frac{k_b T}{e} (T_{(-)}^0 - T_{(+)}^0) \nabla \ln C_f + \frac{\eta_f L_0}{k \sigma_0} \mathbf{U}, \quad (148)$$

where $T_{(\pm)}^0 = \sigma_{(\pm)}^0 / \sigma_0$ are the Hittorf numbers of the porous shale layer. They are given by equations (90) and (91). They are therefore controlled by the dimensionless number R only. The electrical field through the shale layer is given by

$$-\nabla \psi = -\frac{k_b T}{e} (1 - 2T_{(+)}^0) \nabla \ln C_f - \frac{\eta_f L_0}{k \sigma_0} \mathbf{U}. \quad (149)$$

The first contribution corresponds to the membrane potential [*Jin and Sharma, 1994*], while the second contribution corresponds to the streaming potential. Combining equations (143), (145), and (149) yields

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = (\mp 1) T_{(\pm)}^0 \frac{\eta_f L_0}{k e} \mathbf{U} - \frac{2k_b T \sigma_{(\pm)}^0}{e^2} T_{(\mp)}^0 \nabla \ln C_f + \bar{C}_{(\pm)}^0 \mathbf{U}. \quad (150)$$

The salt flux through the membrane is defined by

$$\mathbf{J}_d = \frac{1}{2} (\mathbf{J}_{(+)} + \mathbf{J}_{(-)}) \quad (151)$$

$$\mathbf{J}_d = \frac{1}{2} \left[\left(\bar{C}_{(+)}^0 + \bar{C}_{(-)}^0 \right) \mathbf{U} + \frac{\eta_f L_0}{k e} (T_{(-)}^0 - T_{(+)}^0) \mathbf{U} \right] - \frac{2k_b T}{e^2} \left(\frac{\sigma_{(+)}^0 \sigma_{(-)}^0}{\sigma_0} \right) \nabla \ln C_f. \quad (152)$$

In absence of pore water flow ($\mathbf{U} = 0$ in equation (152)) the diffusion flux is defined by Fick's law

$$\mathbf{J}_d = -D_{\text{eff}}^0 \nabla C_f. \quad (153)$$

So by comparing the last term of equation (152) with equation (153), the effective electrodiffusion coefficient of the salt is simply given by

$$D_{\text{eff}}^0 = \frac{2k_b T}{e^2 C_f} \left(\frac{\sigma_{(+)}^0 \sigma_{(-)}^0}{\sigma_{(+)}^0 + \sigma_{(-)}^0} \right), \quad (154)$$

which generalizes the Nernst-Hartley equation of salt diffusivity in electrolytes to charged composites.

[55] From equations (152) to (154) the flux of the salt is given by

$$\mathbf{J}_d = \frac{1}{2} \left[\left(\bar{C}_{(+)}^0 + \bar{C}_{(-)}^0 \right) \mathbf{U} + \frac{\eta_f L_0}{k e} (1 - 2T_{(+)}^0) \mathbf{U} \right] - D_{\text{eff}}^0 \nabla C_f. \quad (155)$$

The flux of the salt is the sum of two contributions. The first one is related to brine transport associated with the filtration flux, which leads to brine filtration effects. The second is

the diffusion of salt in the salinity gradient. We investigate these two terms separately in sections 7.1 and 7.2.

7.1. Salt Filtration Efficiency

[56] If we assume that the convective flux of salt associated with the solvent transport is much greater than the diffusion of the salt through the porous shale, the flux of salt is

$$\mathbf{J}_d \approx \frac{1}{2} \left[(\bar{C}_{(+)}^0 + \bar{C}_{(-)}^0) \mathbf{U} + \frac{\eta_f L_0}{ke} (T_{(-)}^0 - T_{(+)}^0) \mathbf{U} \right]. \quad (156)$$

The salinity of the effluent \tilde{C}_f is defined by

$$\mathbf{J}_d = \tilde{C}_f \mathbf{U}. \quad (157)$$

Equations (156) and (157) yield

$$\tilde{C}_f = \frac{1}{2} \left[\bar{C}_{(+)}^0 + \bar{C}_{(-)}^0 + \left(\frac{L_0 \eta_f}{ek} \right) (T_{(-)}^0 - T_{(+)}^0) \right] \quad (158)$$

$$\tilde{C}_f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\bar{Q}_V^0}{e^2} + 4C_f^2 \right)^{1/2} + \left(\frac{L_0 \eta_f}{ek} \right) (1 - 2T_{(+)}^0) \right], \quad (159)$$

using $T_{(-)}^0 = 1 - T_{(+)}^0$. Equation (159) provides the fundamental relationship between the concentration of the effluent and the salinity of the brine at the entrance of the shale. According to equation (159), the salinity of the ultrafiltrate is independent of the thickness of the shale layer and independent of the Darcy filtration velocity. It depends on the transport numbers of the ionic species in the porous material. We check two limiting cases. The first case corresponds to an uncharged material, $\bar{Q}_V^0 = 0$. This yields $\tilde{C}_f = C_f$; that is, the salinity of the effluent is equal to the salinity of the brine at the entrance of the shale as it should be. The second case is that of a “perfect” membrane with $T_{(+)}^0 = 1$ and $T_{(-)}^0 = 1 - T_{(+)}^0 = 0$ and $\bar{Q}_V^0/e \gg C_f$. This yields

$$\lim_{\substack{\bar{Q}_V^0 \gg C_f \\ T_{(+)}^0 = 1}} \tilde{C}_f = 0. \quad (160)$$

For a perfect membrane, the salinity of the effluent is null. Note that according to the two previous limits, the salt filtration efficiency depends on the salinity of the pore water. The less the salinity of the brine is, the more efficient the salt filtration process. This is in agreement with the experimental results of *Malusis et al.* [2003]. From equation (159), we have

$$\tilde{C}_f = C_f \left[\left(\frac{\bar{Q}_V^0}{4e^2 C_f^2} + 1 \right)^{1/2} + \left(\frac{L_0 \eta_f}{2ek C_f} \right) (1 - 2T_{(+)}^0) \right]. \quad (161)$$

The shale filtration efficiency ε is defined by

$$\varepsilon \equiv \frac{C_f - \tilde{C}_f}{C_f} = 1 - \frac{\tilde{C}_f}{C_f}, \quad (162)$$

with $0 \leq \varepsilon \leq 1$ ($\varepsilon = 1$ corresponds to a perfect membrane). Combining equations (161) and (162) yields

$$\varepsilon = 1 - (1 + R^2)^{1/2} - R(1 - 2T_{(+)}^0). \quad (163)$$

The brine filtration efficiency is determined by the transport number $T_{(+)}^0$ (which is a function of R) and the key dimensionless parameter R defined in section 4.1 by equation (83), both being evaluated in the thermostatic state. The model is consistent with experimental data (see Figure 4).

7.2. Salt Diffusivity Efficiency

[57] Assuming now that diffusion is the main mechanism of transport, the diffusive flux is related to the gradient of the brine concentration by an apparent Fick's law, which encapsulates electrostatic effects:

$$\mathbf{J}_d = -D_{\text{eff}}^0 \nabla C_f, \quad (164)$$

where D_{eff}^0 is given by equation (154). If the shale is uncharged $\bar{Q}_V = 0$ (e.g., at the point of zero charge), we recover equation (1) of *McDuff and Ellis* [1979]:

$$D_{\text{eff}}^0 = \frac{D_{\text{eff}}^f}{F}, \quad (165)$$

$$D_{\text{eff}}^f = \frac{2k_b T}{e} \left(\frac{\beta_{(+)} \beta_{(-)}}{\beta_{(+)} + \beta_{(-)}} \right), \quad (166)$$

$$D_{\text{eff}}^f = \frac{2D_{(+)}^f D_{(-)}^f}{D_{(+)}^f + D_{(-)}^f}, \quad (167)$$

where D_{eff}^f is the (electro) diffusivity of the salt in the brine, $D_{(\pm)}^f = (k_b T/e) \beta_{(\pm)}$ (according to the Nernst-Einstein relationship) are the self-diffusion coefficients of the ions in the brine (e.g., Table 5 for NaCl), and F is the electrical formation factor arising in the electrical conductivity problem. In Table 5 we report the diffusivity of NaCl determined using equation (167) and the values of the self-diffusion coefficients of the ions (Na^+ and Cl^-) in the brine.

[58] Equations (166) or (167) represent various forms of the so-called Nernst-Hartley equation for a 1:1 salt in water. Equation (154), which is nothing else than a macroscopic version of the classical Nernst-Hartley equation, is more general than the models presented by *McDuff and Ellis* [1979] and recently by *Snyder and Marchand* [2001]. Indeed, these models do not account for the membrane behavior of the shale and the influence of the electrical diffuse layer in the DC limit of the electrodiffusion equations. We define an (electro) diffusivity efficiency by

$$\gamma = \frac{D_{\text{eff}}^0}{\lim_{\bar{Q}_V \rightarrow 0} (D_{\text{eff}}^0)} = \frac{D_{\text{eff}}^0}{D_{\text{eff}}^f / F}. \quad (168)$$

The diffusivity efficiency represents therefore the ratio between the effective diffusivity of the salt through the

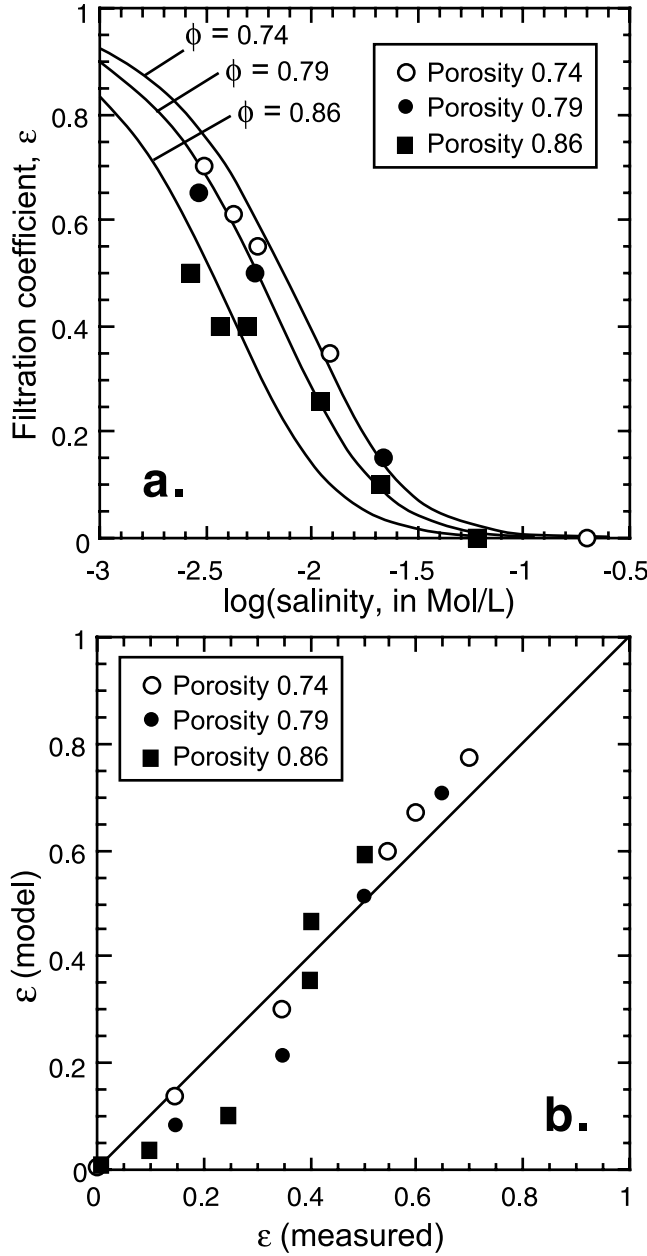


Figure 4. Filtration efficiency. Experimental data from *Malusis et al.* [2003], geosynthetic clay liner, KCl. Parameters used are grain density $\rho_g = 2.65 \text{ g cm}^{-3}$, $f_Q = 0.94$, and CEC = 0.48 meq g^{-1} (measured). Note that the partition coefficient $f_Q = 0.94$ is consistent with TLM computations (see discussion in section 2.1). Note that the small discrepancy between the model and the experimental data could come from the fact that the partition coefficient is dependent on the ionic strength of the pore water.

porous shale divided by the effective diffusivity that would exist if the porous material would be uncharged. From equation (168) the effective diffusivity is

$$D_{\text{eff}}^0 = \frac{D_{\text{eff}}^f}{F} \gamma, \quad (169)$$

where the diffusivity efficiency is obtained from equations (154) and (169):

$$\gamma = F \frac{T_{(+)}^0 (1 - T_{(+)}^0)}{t_{(+)} (1 - t_{(+)})} \frac{\sigma_0}{\sigma_f^0}, \quad (170)$$

$$\gamma = \frac{T_{(+)}^0 (1 - T_{(+)}^0)}{t_{(+)} (1 - t_{(+)})} \frac{\bar{\sigma}_f^0}{\sigma_f^0}, \quad (171)$$

$$\gamma = \frac{(\beta_{(+)} + \beta_{(-)}) (\sqrt{R^2 + 1} + R) (\sqrt{R^2 + 1} - R)}{(R + \sqrt{R^2 + 1}) \beta_{(+)} + (-R + \sqrt{R^2 + 1}) \beta_{(-)}}, \quad (172)$$

where we have used equations (84), (88), (91), and (154) and $T_{(\pm)}^0 = \sigma_{(\pm)}^0 / \sigma_0$. We have the following limits:

$$\lim_{R \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad (173)$$

$$\lim_{R \gg 1} \gamma = \frac{1}{t_{(+)}} \left(\frac{1}{2R} \right). \quad (174)$$

Therefore at high salinity, the (electro) diffusivity efficiency is equal to one and the system behaves like an uncharged membrane (by definition of the diffusivity efficiency). At low salinity, the (electro) diffusivity efficiency decreases like $(1/R)$. This means that the shale becomes less and less permeable to the diffusion of the salt when salinity decreases. A comparison between the self-diffusivity coefficient of sodium in a shale ($D_{(+)}^f/F$) and the electrodiffusivity of sodium in a concentration field (equations (169) and (172)) is illustrated in Figure 5. The model predicts that the diffusivity of the salt is smaller for a smaller salinity in qualitative agreement with the experimental results reported by *Malusis and Shackelford* [2002].

8. Concluding Statements

[59] We have developed a model of ionic transport in charged granular porous materials like shales. The model contains a set of new features: (1) The model accounts for the partition of the counterions between the Stern and the Gouy-Chapman layers through the use of a partition coefficient f_Q . (2) New expressions are developed for the electrokinetic properties, Soret and Dufour effects,

Table 5. Diffusivity of NaCl at 25°C^a

	ID ^b	NaCl, $C_f \text{ mol L}^{-1}$				
		10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0.5	1
$D_{(+)}^f(^{22}\text{Na})^c$	1.33	1.33	1.32	1.29	1.27	1.22
$D_{(-)}^f(^{36}\text{Cl})^c$	2.03	1.99	1.97	1.96	1.86	1.78
$D_{\text{eff}}^f(\text{NaCl})^d$	1.60	1.60	1.58	1.56	1.50	1.44

^aDiffusivity given in units of $\times 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

^bInfinite dilution.

^cFrom *Turq et al.* [1969].

^dFrom equation (167).

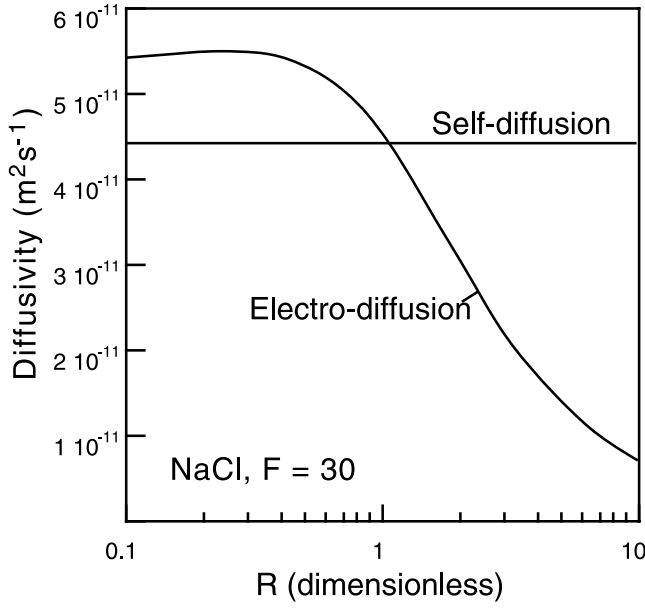


Figure 5. Diffusivity in a shale. Comparison between the self-diffusivity of sodium (we use $F = 30$) and the electrodiffusivity of the salt in a concentration field versus the key dimensionless number R .

electrical conductivity, brine filtration efficiency, and electrodiffusivity in shales. (3) Determination of the material properties entering the constitutive flux equations requires only four well-defined textural parameters (the porosity, the cation exchange capacity, the cementation exponent, and the length scale Λ) plus the partition coefficient f_Q , which can be computed from a triple-layer model of the electrochemical properties of the mineral surface. This makes the model particularly attractive for practical applications.

Appendix A: M Matrix Form of the Constitutive Equations

[60] Another choice of independent fluxes is to consider the electrical current density, the diffusion flux, the Darcy velocity, and the heat flux as independent fluxes. This is actually a very practical choice when regarding what can be easily measured in the laboratory. The electrical current density and the diffusion flux are defined by $\mathbf{J} = e(\mathbf{J}_{(+)} - \mathbf{J}_{(-)})$ and $\mathbf{J}_d = (\mathbf{J}_{(+)} + \mathbf{J}_{(-)})/2$, respectively. This choice lets the dissipation function entering the continuity equation for entropy invariant:

$$D = -2\mathbf{J}_d \nabla \mu_f - \mathbf{J} \nabla \psi - \mathbf{U} \nabla \bar{p} - \mathbf{H} \nabla T / T_0, \quad (\text{A1})$$

where $\nabla \mu_f = k_b T \nabla \ln C_f$ is the gradient of the chemical potential of the brine. The first term corresponds to the dissipation associated with diffusion, the second term is the Joule dissipation associated with electrical conduction, the third term is a dissipation associated with water flow and viscous friction between the water and the grain skeleton at their common interface, and the last term is a dissipation contribution associated with heat flow through

the porous material. So the generalized phenomenological equations are

$$\begin{bmatrix} 2\mathbf{J}_d \\ \mathbf{J} \\ \mathbf{U} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix} = -\mathbf{M} \begin{bmatrix} \nabla \mu_f \\ \nabla \psi \\ \nabla \bar{p} \\ \nabla T / T_0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A2})$$

where \mathbf{M} is a 4×4 matrix of material properties. The components obey to the Onsager's reciprocity $M_{ij} = M_{ji}$ and $M_{ij}^2 \leq M_{ii}M_{jj}$ to insure $D \geq 0$. The straight conductivity coefficients M_{ii} are always positive while the cross coefficients can be either positive or negative. The generalized continuity equation associated with the \mathbf{M} form of the constitutive equations is

$$\nabla \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J}_d \\ \mathbf{J} \\ \rho_f \mathbf{U} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix} = -\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \frac{C_f \phi}{Q_v \phi} \\ \rho_f \phi \\ \rho_f C_v T \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (R_{(+)} + R_{(-)})/2 \\ e(R_{(+)} - R_{(-)}) \\ \rho_f F \\ Q_s \end{bmatrix}. \quad (\text{A3})$$

The \mathbf{L} and \mathbf{M} forms are related through

$$M_{11} = L_{11} + L_{22} = \frac{1}{e^2} (\sigma_{(+)}^0 + \sigma_{(-)}^0) = \frac{\sigma_0}{e^2}, \quad (\text{A4})$$

$$M_{22} = e^2 (L_{11} + L_{22}) = \sigma_0, \quad (\text{A5})$$

$$M_{33} = L_{33} = k/\eta_f, \quad (\text{A6})$$

$$M_{44} = T_0^2 L_{44} = T_0 \lambda, \quad (\text{A7})$$

$$M_{12} = e(L_{11} - L_{22}) = \frac{1}{e} (\sigma_{(+)}^0 - \sigma_{(-)}^0), \quad (\text{A8})$$

$$M_{13} = L_{13} + L_{23} = \frac{k}{\eta_f} (\bar{C}_{(+)}^0 + \bar{C}_{(-)}^0), \quad (\text{A9})$$

$$M_{14} = T_0 (L_{14} + L_{24}) = \frac{T_0}{e^2} (\sigma_{(+)}^0 Q_{(+)} + \sigma_{(-)}^0 Q_{(-)}), \quad (\text{A10})$$

$$M_{23} = e(L_{13} - L_{23}) = \frac{ek}{\eta_f} (\bar{C}_{(+)}^0 - \bar{C}_{(-)}^0), \quad (\text{A11})$$

$$M_{24} = eT_0 (L_{14} - L_{24}) = \frac{T_0}{e} (\sigma_{(+)}^0 Q_{(+)} + \sigma_{(-)}^0 Q_{(-)}), \quad (\text{A12})$$

$$M_{34} = T_0 L_{34} = \frac{k}{\eta_f} \rho_f T_0 C_v. \quad (\text{A13})$$

A1. Salt Diffusivity

[61] The salt diffusivity D (different from the effective salt electrodiffusivity), is related to the coefficient M_{11} by

$$D = \frac{M_{11} k_b T}{2C_f} = \frac{\sigma_0 k_b T}{2e^2 C_f}. \quad (\text{A14})$$

This is an obvious result when one considers an uncharged membrane. In this case the electrical conductivity of the

porous material is given by $\sigma_0 = \sigma_f/F$, where F is the electrical formation factor and the electrical conductivity of the pore water is given by $\sigma_f \approx 2eC_f \beta_f$ (where $\beta_f = (1/2)(\beta_{(+)} + \beta_{(-)})$ is the mean mobility of the salt). The diffusivity of the salt $D_f = \beta_f k_b T/e$ (which does not include electrostatic effects) is related to the mean mobility β_f by a Nernst-Einstein relationship $D_f = \beta_f k_b T/e$. This yields to a well-known result $D = D_f/F$.

A2. Salt Electrodifusivity

[62] We consider now the electrostatic interaction term in the diffusive equation and we rewrite the combined effect of diffusion and electrostatic interaction as an equivalent Fickian process. Neglecting the effect of pressure and temperature gradients, the diffusion flux and the electrical current density are given by

$$\mathbf{J}_d = -\frac{M_{11}}{2} \nabla \mu_f - \frac{M_{12}}{2} \nabla \psi, \quad (\text{A15})$$

$$\mathbf{J}_d = -D \nabla C_f - \frac{1}{2e} (\sigma_{(+)}^0 - \sigma_{(-)}^0) \nabla \psi, \quad (\text{A16})$$

$$\mathbf{J} = -M_{21} \nabla \mu_f - M_{22} \nabla \psi, \quad (\text{A17})$$

$$\mathbf{J} = -\frac{k_b T}{e} (\sigma_{(+)}^0 - \sigma_{(-)}^0) \nabla \ln C_f - \sigma_0 \nabla \psi, \quad (\text{A18})$$

respectively. The condition $\mathbf{J} = 0$ yields to an expression for the so-called membrane potential:

$$\nabla \psi = -\frac{k_b T}{e} (T_{(+)}^0 - T_{(-)}^0) \nabla \ln C_f. \quad (\text{A19})$$

Introducing equation (A19) into equation (A16) yields

$$\mathbf{J}_d = -D \nabla C_f + \frac{k_b T}{2e^2 \sigma_0} (\sigma_{(+)}^0 - \sigma_{(-)}^0)^2 \nabla \ln C_f. \quad (\text{A20})$$

We define the electrodiffusivity of the salt through the porous medium as

$$\mathbf{J}_d = -D_{\text{eff}}^0 \nabla C_f. \quad (\text{A21})$$

After some straightforward algebraic manipulations, it follows that the electrodiffusivity is given by a generalized Nernst-Hartley equation

$$D_{\text{eff}}^0 = D - \frac{k_b T}{2e^2 C_f} \frac{(\sigma_{(+)}^0 - \sigma_{(-)}^0)^2}{\sigma_0} \quad (\text{A22})$$

$$D_{\text{eff}}^0 = \frac{2k_b T}{e^2 C_f} \left(\frac{\sigma_{(+)}^0 \sigma_{(-)}^0}{\sigma_{(+)}^0 + \sigma_{(-)}^0} \right). \quad (\text{A23})$$

Usually, the apparent diffusivity measured through a rock sample in steady state conditions is the electrodiffusivity and not the true diffusivity.

A3. Streaming Potential Coupling Coefficient

[63] In isothermal conditions and in absence of concentration gradients, the streaming potential coefficient C (in V Pa⁻¹) is defined by

$$C \equiv \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{\mathbf{J}, \mathbf{H}=0} = -\frac{M_{23}}{\sigma_0} \quad (\text{A24})$$

$$C = -\frac{ek}{\eta_f \sigma_0} (\bar{C}_{(+)}^0 - \bar{C}_{(-)}^0) = -\frac{k \bar{Q}_V^0}{\eta_f \sigma_0}. \quad (\text{A25})$$

The asymptotic developments of the electrical conductivity equation yields the following low salinity limit $\bar{\sigma}_0$ ($R \gg 1$) = $\bar{Q}_V^0 \beta_{(+)} / F$, where $\beta_{(+)}$ is the mobility of the counterions and F is the electrical formation factor. This yields in the low-salinity limit ($R \gg 1$),

$$C(R \gg 1) = -\frac{kF}{\eta_f \beta_{(+)}} \quad (\text{A26})$$

where the C is independent of the salinity of the pore water. Taking $k = 10^{-18} \text{ m}^2$, $F = 30$, $\eta_f = 10^{-3} \text{ Pa s}$, $\beta_{(+)}(\text{Na}^+, 25^\circ\text{C}) = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ yields $C = -580 \text{ mV MPa}^{-1}$.

A4. Electro-osmotic Coupling Coefficient

[64] In isothermal condition and in absence of concentration gradients, the streaming potential coefficient C_o (in Pa V⁻¹) is defined by

$$C_o \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial \psi} \right)_{\mathbf{U}, \mathbf{H}=0} = -\frac{M_{32}}{M_{33}} = -\bar{Q}_V^0. \quad (\text{A27})$$

where \bar{Q}_V^0 is the excess of charge per unit pore volume of the porous medium in the reference state. So the measurement of the electro-osmotic pressure provides a direct way to evaluate \bar{Q}_V^0 . Taking $\bar{Q}_V^0 = 2 \times 10^6 \text{ C m}^{-3}$ yields an electro-osmotic coupling coefficient equal to 2 MPa V^{-1} . So the electro-osmotic coupling is extremely efficient in shales.

A5. Thermo-osmotic Permeability

[65] The thermo-osmotic permeability k_T (in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$) is defined by $\mathbf{U} = -k_T \nabla T$ with all the other thermodynamic forces being negligible. Consequently, using the expression of the matrix \mathbf{M} , we have $k_T = M_{34}/T_0 = (k\rho_f/\eta_f)C_v^f$. Taking $k = 10^{-18} \text{ m}^2$, $\rho_f = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta_f = 10^{-3} \text{ Pa s}$, and a specific heat per unit mass of water $C_v^f = 4200 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, yields $k_T = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. This can be compared with the value $k_T = 2.25 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ measured by *Shrivastava and Avasthi* [1975] on a kaolinite with a porosity of 0.5 at the average temperature $T = 38.4^\circ\text{C}$.

[66] **Acknowledgments.** This work is supported by the French National Research Council (CNRS), the GDR-FORPRO (Research action GDR FORPRO contribution FORPRO 2003/16A), and the French National Agency for Radioactive Waste management (ANDRA). Bruno Hamelin and Joël Lancelot are particularly thanked for their strong supports at CEREGE and through the GDR FORPRO, respectively. The grant of Philippe Leroy

is supported by ANDRA. Daniel Coelho and Scott Altmann (ANDRA) are thanked for their financial support and scientific advices regarding this work. We thank also Françoise and Bernard Angeletti for their support.

References

- Arulanandan, K. (1969), Hydraulic and electrical flows in clays, *Clays Clay Miner.*, 17, 63–76.
- Avellaneda, M., and S. Torquato (1991), Rigorous link between fluid permeability, electrical conductivity, and relaxation times for transport in porous media, *Phys. Fluids A*, 3, 2529–2540.
- Avena, M. J., and C. P. De Pauli (1998), Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 202, 195–204.
- Bercovici, D., Y. Ricard, and G. Schubert (2001), A two-phase model for compaction and damage. 1. General theory, *J. Geophys. Res.*, 106, 8887–8906.
- Besseling, N. A. M. (1997), Theory of hydration forces between surfaces, *Langmuir*, 13, 2113–2122.
- Chu, S.-Y., G. Sposito, and W. A. Jury (1983), The cross-coupling transport coefficient for the steady flow of heat in soil under a gradient of water content, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 21–25.
- De Groot, S. R., and P. Mazur (1984), *Non-equilibrium Thermodynamics*, 510 pp., Dover, Mineola, N. Y.
- Gier, S. (1998), Burial diagenetic processes and clay mineral formation in the molasse zone of upper Austria, *Clays Clay Miner.*, 6, 658–669.
- Gu, W. Y., W. M. Lai, and V. C. Mow (1997), A triphasic analysis of negative osmotic flows through charged hydrated soft tissues, *J. Biomech.*, 30, 71–78.
- Hanshaw, B. B., and T. B. Coplen (1973), Ultrafiltration by a compacted clay membrane. II. Sodium ion exclusion at various ionic strengths, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2311–2327.
- Howes, F. A., and S. Whitaker (1985), The spatial averaging theorem revisited, *Chem. Eng. Sci.*, 40, 1387–1392.
- Jin, M., and M. M. Sharma (1994), Shaly sand formation evaluation using a single membrane potential measurement, *J. Pet. Sci. Eng.*, 11, 301–310.
- Johnson, D. L., J. Koplik, and R. Dashen (1987), Theory of dynamic permeability and tortuosity in fluid-saturated porous media, *J. Fluid Mech.*, 176, 379–402.
- Kedem, O., and A. Katchalsky (1961), A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 143–179.
- Kostek, S., L. M. Schwartz, and D. L. Johnson (1992), Fluid permeability in porous media: Comparison of electrical estimates with hydrodynamical calculations, *Phys. Rev. B*, 45, 186–195.
- Lai, W. M., J. S. Hou, and V. C. Mow (1991), A triphasic theory for the swelling and deformation behaviors of articular cartilage, *J. Biomech. Eng.*, 113, 245–258.
- Leroy, P., and A. Revil (2004), A triple layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals, *J. Colloids Interface Sci.*, 270(2), 371–380.
- Lin, J.-L. (1991), Thermal diffusion in Liquids, in *Measurements of the Transport Properties of Fluids*, vol. III, *Experimental Thermodynamics*, edited by W. A. Wakeham, A. Nagashima, and J. V. Sengers, pp. 329–354, Blackwell Sci., Malden, Mass.
- Lipsicas, M. (1984), Molecular and surface interactions in clay intercalates, in *Physics and Chemistry of Porous Media*, edited by D. L. Johnson and P. N. Sen, pp. 191–202, Am. Inst. of Phys., College Park, Md.
- Lockhart, N. C. (1980), Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays. II, Kaolinite: A nonswelling clay, *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 520–529.
- Ma, C., and R. A. Eggleton (1999), Cation exchange capacity of kaolinite, *Clays Clay Miner.*, 47, 174–180.
- MacInnes, D. A. (1961), *The Principles of Electrochemistry*, 478 pp., Dover, Mineola, N. Y.
- Malusis, M. A., and C. D. Shackelford (2002), Coupling effects during steady-state solute diffusion through a semipermeable clay membrane, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1312–1319.
- Malusis, M. A., C. D. Shackelford, and H. W. Olsen (2003), Flow and transport through clay membrane barriers, *Eng. Geol.*, 70, 235–248.
- McDuff, R. E., and R. A. Ellis (1979), Determining diffusion coefficients in marine sediments: A laboratory study of the validity of resistivity techniques, *Am. J. Sci.*, 279, 666–675.
- Mendelson, K. S., and M. H. Cohen (1982), The effect of grain anisotropy on the electrical properties of sedimentary rocks, *Geophysics*, 47, 257–263.
- Meyer, K. H., and J. F. Sievers (1936), La perméabilité des membranes. I. Théorie de la perméabilité ionique, *Helv. Chem. Acta*, 19, 649.
- Michaeli, I., and O. Kedem (1961), Description of the transport of solvent and ions through membranes in terms of differential coefficients. Part I. Phenomenological characterization of flows, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1185–1190.
- Moyne, C., and M. A. Murad (2002), Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from micro/macro-homogenization procedure, *Int. J. Solids Struct.*, 39, 6159–6190.
- Nernst, W. (1888), Zur kinetic der lösung befindlichen körper: Theorie der diffusion, *Z. Phys. Chem.*, 3, 613–637.
- Newman, J. (1967), Transport processes in electrolytic solutions, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 5, 87–136.
- Patchett, J. G. (1975), An investigation of shale conductivity, paper presented at SPWLA 16th Annual Logging Symposium, Paper V, 40 pp., Soc. of Prof. Well Log Anal., New Orleans, La., 4–7 June.
- Planck, M. (1890), Ueber die erregung von elektricität und wärme in elektrolyten, *Ann. Phys. Chem. Neue Folge*, 39, 161–186.
- Pride, S. (1994), Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Phys. Rev. B*, 50, 15,678–15,696.
- Revil, A. (1999), Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: A unified model, *J. Colloid Interface Sci.*, 212, 503–522.
- Revil, A. (2000), Thermal conductivity of unconsolidated sediments with geophysical applications, *J. Geophys. Res.*, 105, 16,749–16,768.
- Revil, A., and L. M. Cathles (1999), Permeability of shaly sands, *Water Resour. Res.*, 35, 651–662.
- Revil, A., and P. Leroy (2001), Hydroelectric coupling in a clayey material, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 1643–1646.
- Russel, W. L. (1933), Subsurface concentration of chloride brines, *AAPG Bull.*, 17, 1213–1228.
- Shainberg, I., N. Alperovitch, and R. Keren (1988), Effect of magnesium on the hydraulic conductivity of Na-smectite-sand mixtures, *Clays Clay Miner.*, 36, 432–438.
- Shrivastava, R. C., and P. K. Avasthi (1975), Non-equilibrium thermodynamics of thermo-osmosis of water through kaolinite, *J. Hydrol.*, 24, 111–120.
- Sinitsyn, V. A., S. U. Aja, D. A. Kulik, and S. A. Wood (2000), Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated Marblehead illite. I. Results of an experimental investigation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 185–194.
- Slaterry, J. C. (1981), *Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua*, Krieger, New York.
- Snyder, K. A., and J. Marchand (2001), Effect of speciation on the apparent diffusion coefficient in no-reactive porous system, *Cement Concrete Res.*, 31, 1837–1845.
- Su, Q., Q. Feng, and Z. Shang (2000), Electrical impedance variation with water saturation in rock, *Geophysics*, 65, 68–75.
- Teorell, T. (1935), An attempt to formulate a quantitative theory of membrane permeability, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 33, 282.
- Turq, P., F. Lantelme, and M. Chemla (1969), Coefficients d'auto-diffusion dans les solution aqueuses de NaF et de NaCl, *Electrochim. Acta*, 14, 1081–1088.
- Wong, P. (1994), Flow in porous media: Permeability and displacement patterns, *Mater. Res. Soc. MRS Bull.*, 5, 32–38.
- Zundel, J. P., and B. Siffert (1985), Mécanisme de rétention de l'octylbenzene sulfonate de sodium sur les minéraux argileux, in *Solid-Liquid Interactions in Porous Media*, pp. 447–462, Technip, Paris.

P. Leroy and A. Revil, CNRS-CEREGE, Département d'Hydrogéophysique et Milieux Poreux, BP 80, F-13545 Aix-en-Provence, Cedex 4, France. (revil@cerege.fr)

4.4.2 Conclusions et perspectives

Nous avons développé un nouveau modèle de transport dans les milieux poreux argileux. En prenant une capacité d'échange cationique nulle, nous retrouvons les équations classiquement utilisées pour les milieux poreux non chargés dans les conditions isothermes (Annexe 2). Ce modèle est facilement exploitable car les propriétés du matériau intervenant dans la matrice de couplage ne dépendent, dans les conditions isothermes, que de quatre paramètres clefs texturaux (la porosité, la capacité d'échange cationique, le facteur de cimentation, une taille caractéristique de l'espace poral). Ces paramètres texturaux sont mesurables indépendamment, et la fraction des contre-ions contenus dans la couche de Stern est calculée grâce au modèle de triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004). Les coefficients de couplage vérifient la relation de réciprocité d'Onsager. Les équations constitutives permettent de définir des nouvelles expressions pour la conductivité électrique du milieu, les nombres de Hittorf macroscopiques des cations et anions, mais aussi pour les phénomènes de couplage comme l'électrofiltration ou l'électroosmose. Le modèle de transport développé ici est aussi applicable dans les conditions non isothermes.

Les prévisions du modèle ont été comparées avec succès aux données expérimentales de Malusis et al. (2003) à propos du coefficient d'ultrafiltration traduisant la capacité des milieux argileux à bloquer le passage du sel lorsque le milieu est traversé par un fluide interstitiel possédant une grande vitesse (le flux du fluide est nettement supérieur au flux diffusif du sel). Le coefficient d'ultrafiltration, pour plusieurs bentonites sodiques de porosité comprise entre 0,74 et 0,86, baisse rapidement, d'une valeur proche de 1 à presque 0 en fonction de la salinité moyenne du milieu comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} mol L⁻¹. Ce coefficient est égal à 1 si le milieu poreux argileux est une membrane semi-perméable "idéale", et il est nul si l'argilite ou la bentonite ne se comportent plus comme des membranes semi-perméables. Les bentonites perdent donc totalement leurs propriétés membranaires pour une salinité égale à 10^{-1} mol L⁻¹. Le modèle prédit aussi une augmentation du coefficient d'électrodiffusion effectif du sel en fonction de la salinité de l'électrolyte du réservoir fictif localement à l'équilibre avec l'eau porale du milieu argileux. Le modèle de transport que nous avons élaboré nécessite maintenant d'être confronté à d'autres données expérimentales, dans le cas où l'échantillon argileux est perturbé par un gradient de salinité ou par un gradient de pression hydrostatique.

A l'avenir, nous souhaitons considérer un électrolyte multi-ionique pour se rapprocher de la composition de l'eau interstitielle du Callovo-Oxfordien. Le modèle peut aussi intégrer l'anisotropie de la perméabilité et des coefficients de diffusion effectifs. Dans le chapitre suivant, nous associons les équations constitutives avec les équations de conservation dans le cas d'une déformation poroélastique du milieu afin de décrire l'évolution des propriétés de transport du milieu dans le temps. Les équations constitutives pourraient aussi être associées avec les équations de conservation en supposant une déformation poroviscoplastique du milieu afin de caractériser les phénomènes de transport sur une échelle de temps plus importante.

Chapitre 5

Diffusivités hydrauliques et ioniques dans les argilites du Callovo-Oxfordien

5.1 Introduction

Le modèle de transport que nous avons élaboré dans Revil et Leroy (2004) nécessite maintenant d'être confronté à d'autres données expérimentales, dans le cas où l'échantillon argileux est perturbé par un gradient de salinité ou par un gradient de pression hydrostatique. Ces perturbations génèrent dans le milieu un front salin ou un front de pression qui diffuse à travers l'échantillon. La vitesse de migration dépend de la diffusivité ionique ou de la diffusivité hydraulique dans l'argilite. Ces deux diffusivités sont des paramètres de transport clef du milieu poreux. Nous proposons une nouvelle méthode d'évaluation de ces propriétés de transport. Cette méthode est basée sur la relaxation du champ électrique associé à la diffusion du front salin (potentiel de membrane) ou du front de pression (potentiel d'électrofiltration).

5.2 Le potentiel de membrane

Un gradient de salinité dans une membrane semi-perméable comme une argilite ou une bentonite, dans les conditions isothermes, génère un potentiel de membrane (Kobatake, 1965; Revil, 1999a; Chatterji, 2004). Celui-ci ralentit les ions les plus rapides (les cations) et accélère les ions les plus lents (les anions). Dans le chapitre 2, nous avons établi, dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, une relation (équation (2.37)) entre le potentiel de membrane \mathbf{E}_m et le gradient de salinité C_f appliqué aux bornes du milieu argileux. Pour un milieu mono-dimensionnel, l'expression du potentiel de membrane \mathbf{E}_m (en V m^{-1}), à l'état stationnaire, est la suivante :

$$\mathbf{E}_m = \frac{k_b T}{e} (T_{(+)} - T_{(-)}) \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}. \quad (5.1)$$

D'après notre modèle de transport, l'intensité du potentiel de membrane est directement proportionnelle au logarithme du gradient de salinité C_f mais aussi à la différence entre le nombre de Hittorf macroscopique $T_{(+)}$ du cation et celui de l'anion. Nous rappelons que le nombre de Hittorf macroscopique des ions $T_{(\pm)}$ est déterminé par :

$$T_{(\pm)} = \frac{\sigma_{(\pm)}}{\sigma}, \quad (5.2)$$

avec $\sigma_{(\pm)}$ la contribution des ions à la conductivité électrique totale du milieu poreux argileux σ (en S m^{-1}). En associant les équations (2.28), (2.53), et (2.54), nous obtenons l'expression suivante pour la conductivité électrique des cations et anions (Revil et Leroy, 2004) :

$$\sigma_{(\pm)} = \frac{e\beta_{(\pm)}}{F} \left(\sqrt{C_f^2 + \frac{\bar{Q}_v^2}{4e^2}} \pm \frac{\bar{Q}_v}{2e} \right), \quad (5.3)$$

où F est le facteur de formation électrique, $\beta_{(\pm)}$ la mobilité ionique (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$) dans l'eau porale, et \bar{Q}_v l'excès de charge négatif dans la couche diffuse par unité de volume de pore (en C m^{-3}).

A basse salinité (pour C_f inférieur à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$), \bar{Q}_v/e est du même ordre de grandeur que C_f . Par exemple, prenons le cas d'une argilite du Callovo-Oxfordien avec une CEC de

0,15 meq par g, une masse volumique des grains de 2650 kg m^{-3} , une porosité égale à 0,20, et une fraction des contre-ions dans la couche de Stern f_Q de 0,96. Nous obtenons suivant l'équation (2.50) une valeur de \bar{Q}_V/e égale à environ $6,36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($1 \text{ meq g}^{-1} = 96320 \text{ C kg}^{-1}$). D'après l'équation (5.3), la contribution des cations à la conductivité électrique du milieu est largement supérieure à celle des anions à basse salinité. Cependant, le nombre de Hittorf des cations baisse, alors que celui des anions augmente avec la salinité (équation (5.2)) car le rapport entre \bar{Q}_V/e et C_f baisse en fonction de la salinité.

Suivant l'équation (5.1), le signe du potentiel de membrane dépend directement de celui du gradient du logarithme de la salinité dans le milieu, tant que le nombre de Hittorf du cation est supérieur à celui de l'anion. Par exemple, prenons un échantillon argileux à l'équilibre entre deux réservoirs. Ceux-ci sont constitués d'une eau déminéralisée et salée en équilibre avec le broyat de l'échantillon (Fig. 5.1). A basse salinité, le nombre de Hittorf du cation est supérieur au nombre de Hittorf de l'anion, et le potentiel de membrane E_m est de signe opposé au flux du sel J_d .

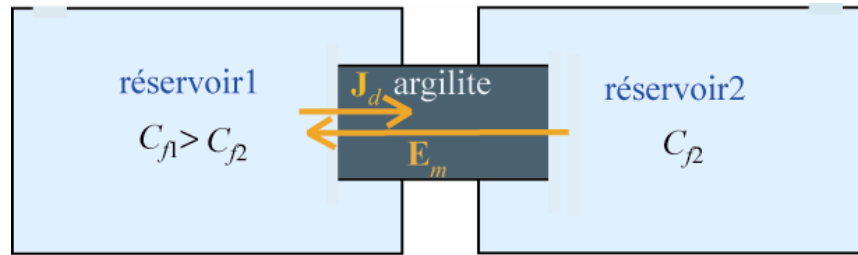


Fig. 5.1 – Argilite perturbée par un gradient de salinité entre deux réservoirs. Le flux du sel J_d est de sens opposé au potentiel de membrane E_m dans l'argilite lorsque la salinité moyenne du milieu est faible (inférieure à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$).

L'amplitude du potentiel de membrane diminue donc lorsque la salinité du milieu s'élève pour un même gradient de salinité jusqu'à une valeur de salinité C_f critique. A partir de cette valeur de salinité, le nombre de Hittorf du cation $T_{(+)}$ devient inférieur ou égal au nombre de Hittorf de l'anion $T_{(-)}$, et le potentiel de membrane change de signe. D'après les équations (5.2) et (5.3), nous pouvons calculer cette valeur de salinité :

$$T_{(+)} = T_{(-)}, \quad (5.4)$$

$$\frac{\sigma_{(+)}}{\sigma} = \frac{\sigma_{(-)}}{\sigma}, \quad (5.5)$$

$$\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} = \beta_{(-)} \bar{C}_{(-)}, \quad (5.6)$$

$$\beta_{(+)} \left(\sqrt{C_f^2 + \frac{\bar{Q}_V^2}{4e^2}} + \frac{\bar{Q}_V}{2e} \right) = \beta_{(-)} \left(\sqrt{C_f^2 + \frac{\bar{Q}_V^2}{4e^2}} - \frac{\bar{Q}_V}{2e} \right), \quad (5.7)$$

$$C_f = \frac{\bar{Q}_V}{e} \sqrt{\frac{\beta_{(+)} \beta_{(-)}}{(\beta_{(+)} - \beta_{(-)})^2}}. \quad (5.8)$$

En prenant la valeur de \bar{Q}_V/e calculée précédemment, et les valeurs de la mobilité ionique dans l'électrolyte libre des cations Na^+ ($\beta_{\text{Na}^+} = 5,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) et anions Cl^- ($\beta_{\text{Cl}^-} = 8,47 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$), nous trouvons une valeur de C_f environ égale à $1,71 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Le potentiel de membrane joue un rôle très important dans les propriétés de transport des milieux argileux ayant une faible conductivité hydraulique (inférieure à $10^{-12} \text{ m s}^{-1}$, Mitchell, 1991). Les pétroliers ont très tôt mesuré les potentiels de membrane en effectuant des diagraphies dans les forages. Thomas (1976) effectua des mesures du potentiel de membrane en laboratoire sur des sables argileux. Les mesures du potentiel de membrane sur des argilites ou des bentonites sont cependant peu nombreuses. Groenevelt et al. (1969), Elrick et al. (1976), et plus récemment Heister et al. (2005) ont mesuré la différence de potentiel électrique associée à la diffusion du sel dans une bentonite comprise entre deux réservoirs et quantifièrent son influence sur le flux du solvant d'origine osmotique et sur le flux du sel. Heister et al. (2005) remarquèrent, à l'instar de Elrick et al. (1976), que la différence de potentiel électrique, dont l'amplitude augmente lorsque le rapport de salinité entre les deux réservoirs augmente, ralentit significativement le flux du sel et diminue sensiblement le flux osmotique.

Cependant, Heister et al. (2005) considèrent que la différence de potentiel électrique mesurée représente le potentiel de membrane. En réalité, la différence de potentiel électrique mesurée possède deux contributions. En effet, si nous ne négligeons plus l'influence du flux du fluide interstitiel \mathbf{U} sur les flux ioniques $\mathbf{J}_{(\pm)}$, ceux-ci s'écrivent, d'après les équations (2.33) et (A2.1) :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{\sigma_{(\pm)}}{e^2} \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} - (\pm 1) \frac{\sigma_{(\pm)}}{e} \frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \bar{C}_{(\pm)} \mathbf{U}. \quad (5.9)$$

La densité de courant électrique \mathbf{J} est déterminée en associant les équations (2.29), (2.33), (2.34) et (5.9) :

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)})\frac{\partial \ln C_f}{\partial x}\hat{\mathbf{x}} - \sigma\frac{\partial \psi}{\partial x}\hat{\mathbf{x}} + e(\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)})\mathbf{U}. \quad (5.10)$$

Suivant les équations (2.53) et (2.54),

$$\bar{Q}_v = e(\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)}). \quad (5.11)$$

L'équation (5.10) associée à la condition $\mathbf{J} = 0$ permet de calculer le gradient de potentiel électrique ψ :

$$\left.\frac{\partial \psi}{\partial x}\hat{\mathbf{x}}\right|_{\mathbf{J}=0} = \frac{1}{e}(T_{(-)} - T_{(+)})\frac{\partial \ln C_f}{\partial x}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\bar{Q}_v}{\sigma}\mathbf{U}. \quad (5.12)$$

Le gradient de potentiel électrique généré lors de la diffusion du sel dans un milieu poreux argileux, à l'état stationnaire, est la somme d'une première composante représentée par le potentiel de membrane, et d'une seconde composante liée à l'écoulement du fluide interstitiel, donc au potentiel d'électrofiltration. La seconde composante a cependant peu d'influence sur la diffusivité du sel. Cette remarque est expliquée dans l'article présenté dans ce mémoire (Revil, Leroy et Titov, 2005).

5.3 Le potentiel d'électrofiltration

5.3.1 Présentation du phénomène de transport

Un gradient de pression hydrostatique aux bornes d'un milieu poreux argileux, dans les conditions isothermes et en l'absence de gradient de potentiel chimique, génère un flux du fluide qui entraîne l'excès de charge de la couche diffuse (Fig. 5.2). Il y a donc localement un flux net de charge dans l'eau porale. Dans le cas des mesures en laboratoire, le milieu argileux situé entre deux réservoirs se comporte un circuit ouvert. La densité de courant est nulle, et le gradient de pression hydrostatique est responsable d'un champ électrique macroscopique aux bornes de l'échantillon, le champ d'électrofiltration. Ce champ électrique macroscopique se

traduit par une différence de potentiel électrique appelée potentiel d'électrofiltration ou potentiel d'écoulement électrique (Olsen, 1962, 1969; Yeung, 1994; Fig. 5.3).

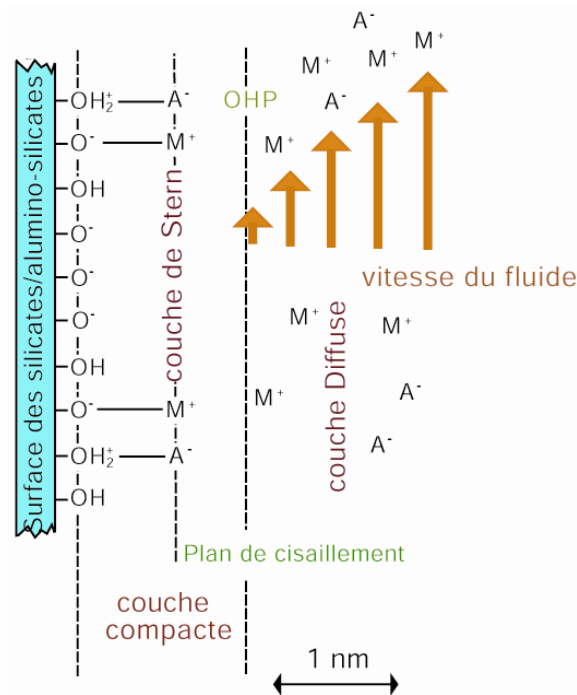


Fig. 5.2 – Phénomène d'électrofiltration dans la triple couche électrique. Le flux du fluide crée par un gradient de pression hydrostatique entraîne l'excès de charge positif de la couche diffuse, et génère un flux net de charge.

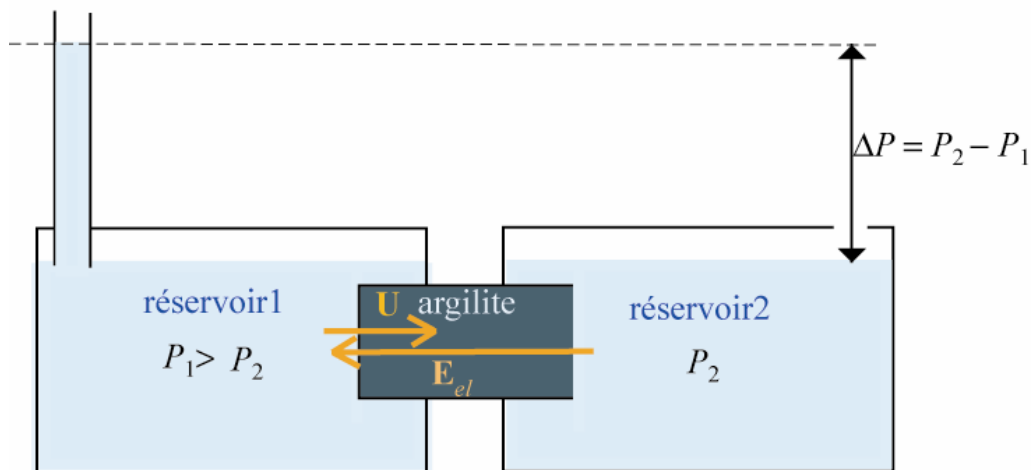


Fig. 5.3 – Argilite perturbée par un gradient de pression hydrostatique entre deux réservoirs. Le flux du fluide U est de sens opposé au champ d'électrofiltration E_{el} dans l'argilite. Le signe du champ d'électrofiltration peut changer au delà d'une valeur de salinité critique où la couche diffuse disparaît (Revil et Glover, 1998b).

D'après notre modèle de transport (Revil et Leroy, 2004), le flux du fluide \mathbf{U} (en m s^{-1}) a deux composantes :

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} \left(\frac{\partial p}{\partial x} + \bar{Q}_v \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \hat{\mathbf{x}}, \quad (5.13)$$

où p est la pression hydrostatique (en Pa), k la perméabilité intrinsèque (en m^2), et η_f la viscosité dynamique du fluide (en Pa s). Le gradient de potentiel électrique, de sens opposé au champ électrique, est positif dans le sens de l'écoulement (Fig. 5.3) à cause du déplacement par l'écoulement de l'excès de charges positif dans la couche diffuse. Par contre, le gradient de pression hydrostatique est négatif. D'après l'équation (5.13), le champ d'électrofiltration génère un flux du fluide opposé au flux du fluide dû au gradient de pression hydrostatique. En incorporant l'équation (5.13) dans l'équation (5.10), en considérant $\partial \ln C_f / \partial x = 0$, et en utilisant la condition $\mathbf{J} = 0$ et l'équation (5.11), nous déterminons le gradient de potentiel électrique ψ , et le champ d'électrofiltration \mathbf{E}_{el} :

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}|_{\mathbf{J}=0} = -\frac{k \bar{Q}_v}{\eta_f} \left(\sigma + \frac{k}{\eta_f} \bar{Q}_v^2 \right)^{-1} \frac{\partial p}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (5.14)$$

$$\mathbf{E}_{el} = \frac{k \bar{Q}_v}{\eta_f} \left(\sigma + \frac{k}{\eta_f} \bar{Q}_v^2 \right)^{-1} \frac{\partial p}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (5.15)$$

$$\mathbf{E}_{el} = \frac{k \bar{Q}_v}{\eta_f \sigma (1 + \alpha)} \frac{\partial p}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (5.16)$$

$$\alpha = \frac{k \bar{Q}_v^2}{\eta_f \sigma}. \quad (5.17)$$

Le paramètre α est sans dimension et est compris entre 0 et 1. Sa valeur est cependant quasiment négligeable pour une argilite du Callovo-Oxfordien car la perméabilité intrinsèque k du milieu poreux argileux est très faible (inférieure à $5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$; Gasc-Barbier et al., 2004). D'après notre modèle de triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004), la valeur de la fraction des contre-ions contenus dans la couche de Stern est supérieure à 0,9 pour des argiles comme la smectite. Le champ d'électrofiltration \mathbf{E}_{el} conserve le même signe tant qu'il existe un excès de charge positif dans la couche diffuse. Revil et Glover (1998b) ont calculé l'épaisseur de la couche diffuse à partir du double de la valeur de la longueur de Debye

(équation (3.1)). Ils ont remarqué que celle-ci est de taille négligeable pour une force ionique supérieure à $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Au delà de cette valeur de la force ionique, le potentiel zéta pourrait être positif, et un excès d'anions pourrait exister dans la couche diffuse. Suivant les équations (5.16) (5.17), et en supposant que la fraction des contre-ions dans la couche de Stern est constante en fonction de la salinité, nous remarquons que l'amplitude du potentiel d'électrofiltration est inversement proportionnelle à la conductivité électrique du milieu. A l'instar du potentiel de membrane, l'amplitude du potentiel d'électrofiltration augmente lorsque l'amplitude de la perturbation augmente. En incorporant l'équation (5.14) dans l'équation (5.13), nous pouvons quantifier l'influence du potentiel d'électrofiltration sur le flux du solvant :

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{(1 + \alpha)\eta_f} \frac{\partial p}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}. \quad (5.18)$$

Pour une argilite du Callovo-Oxfordien la valeur du paramètre α est proche de zéro, et l'influence du champ d'électrofiltration sur le flux du fluide est négligeable. On retrouve l'équation de Darcy.

5.3.2 Le coefficient de couplage électrocinétique

La découverte du phénomène d'électrofiltration dans des capillaires date de la fin du XIX^{ième} siècle (Quincke, 1859). Smoluchowski (1903), suite aux travaux d'Helmholtz (1879) concernant la double couche électrique, établit la relation dite d'Helmholtz-Smoluchowski permettant de calculer le coefficient de couplage de l'électrofiltration. Dans cette relation, la différence de pression hydrostatique est reliée à la différence de potentiel électrique par le coefficient de couplage électrocinétique C qui dépend notamment du rapport entre le potentiel zéta ζ (en V) et la conductivité électrique σ_f du fluide (en S m^{-1}) :

$$C = \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{\mathbf{J}=0}, \quad (5.19)$$

$$C = \frac{\varepsilon_f \zeta}{\eta_f \sigma_f}. \quad (5.20)$$

Le paramètre ε_f représente la constante diélectrique du fluide (en $F\ m^{-1}$; $\varepsilon_f \sim 81\ \varepsilon_0$, avec ε_0 la permittivité du vide). Cette équation est applicable pour des milieux où la conductivité de surface est négligeable devant la conductivité du fluide. Cette relation a été établie dans un capillaire et dans le cas d'un écoulement laminaire. Revil et al. (1999b) ont généralisé l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski pour l'appliquer dans le cas de milieux poreux chargés comme les milieux argileux, en introduisant un terme relatif au rapport entre la conductivité de surface σ_s (en $S\ m^{-1}$) et la conductivité de l'eau porale σ_f grâce à la fonction $H(\xi)$.

$$C = \frac{\varepsilon_f \zeta}{\eta_f \sigma_f H(\xi)}, \quad (5.21)$$

$$H(\xi) = \frac{F\sigma}{\sigma_f}, \quad (5.22)$$

$$\xi = \frac{\sigma_s}{\sigma_f}. \quad (5.23)$$

La fonction $H(\xi)$ est bornée par $F\sigma_s/\sigma_f \leq H(\xi) \leq 1$. Pour des milieux contenant des argiles, la conductivité de surface varie entre environ 10^{-2} et $10^{-1}\ S\ m^{-1}$ (Revil et Hermitte, 2002). Pour des forces ioniques faibles (inférieures à $10^{-2}\ mol\ L^{-1}$), la conductivité de surface est prépondérante devant la conductivité de l'eau porale, et le coefficient de couplage électrocinétique pour des milieux argileux s'écrit :

$$C = \frac{\varepsilon_f \zeta}{\eta_f F \sigma_s}. \quad (5.24)$$

La conductivité de l'eau porale correspond ici à la conductivité de l'électrolyte libre non perturbée par la triple couche électrique. Dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, la conductivité électrique de l'eau porale σ_f est déterminée par la relation (Revil, 1999b) :

$$\sigma_f = e(\beta_{(+)} + \beta_{(-)})C_f. \quad (5.25)$$

Pour des particules de diamètre d (en m), la conductivité de surface σ_s est définie par (Revil et Leroy, 2001) :

$$\sigma_s = \frac{4}{d} \Sigma_s, \quad (5.26)$$

avec Σ_s la conductivité spécifique de surface (en S), dépendant du produit de la mobilité ionique et des densités surfaciques des contre-ions dans la couche de Stern et dans la couche diffuse (Leroy et Revil, 2004). Le coefficient de couplage C' (en $V m^{-1}$), associé à la variation de la hauteur d'eau, est défini par $C' = C\rho_f g$, avec g l'accélération de la pesanteur (de valeur égale à $9,81 m s^{-2}$) et ρ_f la masse volumique de l'eau (égale à $1000 kg m^{-3}$).

Cependant, les relations établies précédemment pour le coefficient de couplage électrocinétique sont utilisées si la taille de la couche diffuse est beaucoup plus faible que celle des pores. Cela n'est pas le cas des argilites du Callovo-Oxfordien. L'approche développée par le modèle de Revil et Leroy (2004) considère une contribution liée à la densité volumique de charge contenue dans la couche diffuse, \bar{Q}_V . En effet, la mesure du potentiel d'électrofiltration, une fois atteint l'état stationnaire, permet de déterminer le coefficient de couplage électrocinétique associé à la variation de la hauteur d'eau. Celui-ci est donc calculé d'après les équations (5.16), (5.17) et (5.19) :

$$C' = -\rho_f g \frac{k\bar{Q}_V}{\eta_f \sigma (1 + \alpha)} \quad (5.27)$$

Le coefficient de couplage électrocinétique associé à la variation de la hauteur d'eau est donc inversement proportionnel à la conductivité électrique du milieu pour les argilites du Callovo-Oxfordien. Il baisse donc en fonction de la force ionique de l'eau porale.

Quelques chercheurs ont mesuré le potentiel d'électrofiltration dans les milieux argileux depuis les années 60, parmi lesquels Gairon et Swartzendruber (1975) et plus récemment Mitchell (1993). Mitchell (1993) a mesuré sur des milieux argileux des potentiels d'électrofiltration possédant une amplitude de plusieurs dizaines de millivolts. Ahmad (1963), mais aussi Heister et al. (2004), dans le cas d'une bentonite, ont mesuré le potentiel d'électrofiltration dont l'amplitude baisse en fonction de la salinité de l'eau porale (NaCl) car l'excès de contre-ions contenus dans la couche diffuse diminue quand la salinité augmente (la fraction des contre-ions dans la couche de Stern augmente, comme le prédit notre modèle de triple couche électrique dans Leroy et Revil, 2004).

5.4 Présentation de l'article "Characterization of transport properties of argillaceous sediments : Application to the Callovo-Oxfordian argillite", Journal of Geophysical Research, 2005

5.4.1 Introduction

Cet article porte sur la détermination des propriétés de transport des argilites du Callovo-Oxfordien (forage Est 205, profondeur d'extraction des échantillons située entre 390 et 450 mètres). Cette détermination se fait à partir des mesures du gradient de potentiel électrique dû à un gradient de salinité ou à un gradient de pression hydrostatique aux bornes de l'échantillon. Les propriétés de transport du milieu sont ensuite calculées en associant le modèle de transport élaboré par Revil et Leroy (2004) avec la théorie de la poroélasticité caractérisant la rhéologie des échantillons dans le cas de faibles déformations et des périodes de temps courtes. En effet, les perturbation hydriques ou salines, dans nos expériences, influencent les propriétés de transport des argilites sur une échelle de temps variant entre quelques heures et quelques mois au maximum.

Les argilites sont initialement à l'équilibre entre deux réservoirs. Ceux-ci sont constitués d'un broyat de l'échantillon en équilibre avec une solution déminéralisée dans laquelle nous rajoutons une solution saline à la force ionique désirée. La salinité (ou la différence de hauteur d'eau) dans l'un des deux réservoirs est ensuite brusquement modifiée. Une paire d'électrode Ag/AgCl associée avec un voltmètre et un data-logger (Easy Log) mesurent en continu le signal électrique crée par les perturbations. Les perturbations des argilites par un gradient de salinité ou par un gradient de pression fluide sont à l'origine respectivement de l'avancée d'un front de salinité et d'un front de pression dans le milieu. Les mesures du potentiel de membrane en fonction de la force ionique moyenne du milieu nous ont permis de déterminer la diffusivité du sel et le nombre de Hittorf macroscopique du cation. Les mesures du champ d'électrofiltration en fonction de la force ionique moyenne du milieu nous ont permis d'accéder à la diffusivité hydraulique correspondant à la diffusivité d'un front de pression dans l'eau porale, et au coefficient de couplage électrocinétique. Nous avons comparé ces données expérimentales aux prédictions du modèle de transport que nous avons développé dans le chapitre 4.

Characterization of transport properties of argillaceous sediments: Application to the Callovo-Oxfordian argillite

A. Revil, P. Leroy, and K. Titov¹

CNRS, Université Paul Cézanne, CEREGE, Equipe Hydrogéophysique et Milieux Poreux, Aix-en-Provence, France

Received 20 September 2004; revised 12 January 2005; accepted 21 February 2005; published 18 June 2005.

[1] We consider the case of a cylindrical cored specimen of a saturated argillaceous sediment located between two reservoirs filled with an electrolyte. One of the boundaries of the sample is submitted to a sharp pressure (or salinity change). The migration of the resulting pressure (or saline) front through the core specimen is responsible for the apparition of an electrical field, which is called the streaming potential (the diffusion potential for a salinity gradient, respectively). The temporal variation of this electrical field is recorded with Ag/AgCl nonpolarizable electrodes and used to monitor the evolution of the pressure (or saline) front between the two reservoirs. There is a finite interval of time before which the steady state condition holds through the core. In both cases, the electrical potentials exhibit a relaxation with a relaxation time constant depending on the square of the length of the cylindrical core specimen and on its hydraulic (or ionic) diffusivity. The experiments described here provide new methodologies to determine the hydraulic and ionic diffusivities of clay-rich materials. These experiments confirm also the predictions of a transport model developed recently for such materials and illustrate a powerful geophysical method to obtain transport properties, not only in the laboratory, but also in the field using a network of nonpolarizable electrodes to remotely monitor dissipation processes occurring inside the investigated system.

Citation: Revil, A., P. Leroy, and K. Titov (2005), Characterization of transport properties of argillaceous sediments: Application to the Callovo-Oxfordian argillite, *J. Geophys. Res.*, 110, B06202, doi:10.1029/2004JB003442.

1. Introduction

[2] Transport of ions, water, and heat through charged porous materials like shales is complicated by the existence of various cross-coupling phenomena between the fluxes and their associated thermodynamic forces and the rheology of the composite [e.g., *Kocherginskaya and Stucki*, 2001; *Loret et al.*, 2002; *Malusis and Shackelford*, 2002a, 2002b; *Malusis et al.*, 2003; *Gajo and Loret*, 2004]. This complication arises due to the existence of the electrical double layer at the interface between the pore water and the minerals (Figure 1) [*Pengra et al.*, 1999; *Chatterji*, 2003]. Rather than considering these cross-coupling phenomena as a problem, one can take advantage of their existence. For example, the flow of pore water inside a charged porous material or the application of a salinity gradient through a cored specimen are both responsible for the existence of an electrical field. This electrical field is called the streaming potential in the first case [e.g., *Olsen*, 1969] and the diffusion potential in the second case [e.g., *Chatterji*, 2003]. They

are two contributions to these electrical fields designed usually in geophysics under the terminology “self-potential signals” (see *Rizzo et al.* [2004] for a field example). The idea underlying the present work is to use these electrical signals to remotely monitor dissipation processes occurring inside the cored specimen when a pressure front or a saline front diffuses through the system.

[3] *Olsen* [1969, 1972], for example, showed that streaming potentials are produced in response to water flowing through kaolinites. *Pengra et al.* [1999] determined the permeability from the ratio of the streaming potential coupling coefficient and the electro-osmotic coupling coefficient, both measured independently. However, there were no attempts, as far as we know, to use the relaxation of these cross-coupling phenomena to characterize hydraulic and ionic diffusivities of low-permeability rocks like shales. This is despite the fact that the monitoring of the self-potential signals offers a simple and nonintrusive method to look at the fluctuations of the pressure or salinity changes through a core sample. In addition, there are also additional advantages to develop geophysical methods based on this idea. They are (1) the low cost of the equipment (only a set of nonpolarizable electrodes and a voltmeter), which means that numerous electrodes can be used in the field, (2) the nonintrusive character of the measurements, and (3) the good sensitivity of the electrical signals to dissipation

¹Permanently at Geological Faculty, State University of Saint Petersburg, St. Petersburg, Russia.

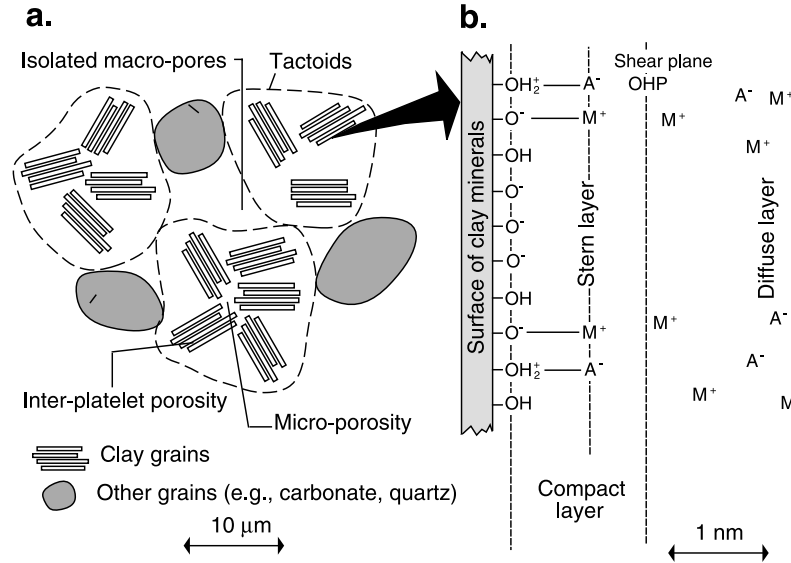


Figure 1. (a) Sketch of a silty shale. The porous composite comprises the pore space, the clay particles, and the other mineral grains. (b) Sketch of the electrical double layer model, M represents the metal cations (e.g., Na^+) and A the anions (e.g., Cl^-). The double layer comprises the Stern layer of sorbed counterions and the Gouy-Chapman diffuse layer. The total charge of the Stern and diffuse layers compensates the net charge of the mineral surface plus the net charge of the mineral framework associated with isomorphous substitutions in the mineral lattice [from *Revil and Leroy*, 2004].

processes occurring inside the system (see *Rizzo et al.* [2004] for an example in hydrogeology to pumping tests). Applications of concern, for example, include the monitoring of disposal of hazardous (e.g., radioactive) wastes in argillaceous sediments and also fundamentals of fluid transport in siliciclastic-filled sedimentary basins (e.g., the role of brine filtration in the salinity profiles observed in the Gulf Coast of Mexico).

[4] *Revil and Leroy* [2004] provided recently a model describing the constitutive equations of transport in shales in nonisothermal conditions. Their model included cross-coupling terms in the constitutive equations. All the material properties were derived consistently by volume-averaging the local equations known to apply to each phase of the porous composite, namely the Nernst-Planck and Navier-Stokes equations. This model is modified here in Appendix A to discriminate between convective and nonconvective transport terms in the constitutive equations. The two goals of the present paper can be summarized as follows. Our first goal is to show how the cross-coupling effects discussed above provide new and simple methodologies to characterize transport properties of argillaceous rocks from the fluctuations of the electrical field. This method could also be used in conjunction with other methods like the one developed recently by *Song et al.* [2004] to measure the permeability and the specific storage of low-permeability rocks in effective stress controlled conditions. The second goal is to apply these new methods to characterize the transport properties of the Callovo-Oxfordian argillites. The samples investigated in this study were extracted from an argillaceous formation of Callovo-Oxfordian age located in the Eastern part of the Paris basin (France) at a depth of 420–550 m below the ground surface. This formation hosts the French underground research laboratory for nuclear

waste disposal investigations supervised by ANDRA, the French agency for nuclear waste management.

2. Theoretical Background

[5] We consider an isotropic, homogeneous, and charged porous composite of connected porosity ϕ . In this type of material, the flux of the salt, \mathbf{J}_d (we assume here a single salt like KCl or NaCl), the electrical current density, \mathbf{J} , and the Darcy velocity, \mathbf{U} , are all cross-coupled fluxes interdependent on the thermodynamic forces existing through the porous material. They are the gradients of thermodynamic potentials that exist through the porous material [Olsen, 1969, 1972]. These potentials are the chemical potential of the salt, μ_f , the electrical potential, ψ , and an effective pore fluid pressure, \bar{p} . The generalized M form of the constitutive and continuity equations are (Appendix A)

$$\begin{bmatrix} 2\mathbf{J}_d - (\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)})\mathbf{U} \\ \mathbf{J} - \bar{Q}_v\mathbf{U} \\ \mathbf{U} \end{bmatrix} = -\mathbf{M} \begin{bmatrix} \nabla\mu_f \\ \nabla\psi \\ \nabla\bar{p} \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{J}_d \\ \mathbf{J} \\ \rho_f\mathbf{U} \end{bmatrix} = -\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} C_f\phi \\ \bar{Q}_v\phi \\ \rho_f\phi \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (R_{(+)} + R_{(-)})/2 \\ e(R_{(+)} - R_{(-)}) \\ \rho_f G \end{bmatrix}, \quad (2)$$

where \mathbf{M} is a 3×3 matrix of material properties, $\bar{C}_{(\pm)}$ are the concentrations of the ions in the pore space of the shale (the bar denotes properties of the pore volume of the shale),

Table 1. Material Properties of the Callovo-Oxfordian Argillite

Material Properties	Symbols	Values
Grain density	ρ_g	$2660 \pm 100 \text{ kg m}^{-3}$
Archie exponent	m	1.95 ± 0.04

C_f is the concentration of the salt (the salinity) in the reservoirs in local equilibrium with the shale, \bar{Q}_V is the excess of electrical charge contained in the Gouy-Chapman diffuse layer, ρ_f is the bulk density of the pore water, and ϕ is the porosity. The terms $R_{(\pm)}$ are the production rates (or sink terms if negative) of the cations and anions per unit volume of the porous shale, and G is the volumetric production rate or sink term for the pore water. If the shale is anisotropic, all the components of the matrix \mathbf{M} are second-order symmetric tensors and anisotropy can be derived from a fabric tensor, which generalizes the concept of tortuosity. This situation is however not investigated in this paper. The matrix of the material properties is given by (Appendix A),

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma}{e^2} & \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) & 0 \\ \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) & \sigma & 0 \\ \frac{k}{\eta_f}(\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) & \frac{k}{\eta_f}\bar{Q}_V & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

where e is the elementary charge ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), $\sigma_{(\pm)}$ represent the ionic contributions to the DC electrical conductivity σ of the shale core, k is the intrinsic permeability of the shale specimen, η_f is the dynamic viscosity of the pore water.

[6] The concentrations of the ions in the pore space of the shale, $\bar{C}_{(\pm)}$, and the excess of electrical charge per unit volume contained in the pore water of the shale, \bar{Q}_V , are given by

$$\bar{C}_{(\pm)} = C_f \exp\left(-\frac{(\pm e)\bar{\psi}}{k_b T}\right), \quad (4)$$

$$\bar{Q}_V = e(\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)}) = -2eC_f \sinh\left[\frac{e\bar{\psi}}{k_b T}\right], \quad (5)$$

where k_b is the Boltzmann constant ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), $\bar{\psi} = \psi + \bar{\varphi}$ (Appendix A), ψ represents the effect of the macroscopic electrical field while $\bar{\varphi}$ is the local electrical potential associated with the existence of the electrical double layer at the pore water/mineral interface [Revil and Glover, 1997]. In a similar way, the effective fluid pressure inside the pores of the shale is given by $\bar{p} = p - \pi$, where p is the hydrostatic pressure of the reservoir locally in equilibrium with the shale and π is the osmotic pressure (Appendix A).

[7] For small deformations and short periods of time like investigated in this study, we assume that the rheology of the sample is poroelastic. In this case, two useful forms of the continuity equation for the mass of the pore fluid are

$$\nabla \cdot (\rho_f \mathbf{U}) = \rho_f \left(\frac{1}{H} \frac{d\sigma}{dt} - \frac{1}{R} \frac{d\bar{p}}{dt} \right), \quad (6)$$

$$\nabla \cdot (\rho_f \mathbf{U}) = \rho_f \left(-\zeta \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{1}{Q} \frac{d\bar{p}}{dt} \right), \quad (7)$$

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{\rho_f} \left(\frac{\partial m_f}{\partial \sigma} \right)_{p,T}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho_f} \left(\frac{\partial m_f}{\partial p} \right)_{\sigma,T}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{\rho_f} \left(\frac{\partial m_f}{\partial \bar{p}} \right)_{\varepsilon,T}, \quad (10)$$

where $m_f = \rho_f \phi$ is the mass of water per unit pore volume, σ and ε represent the mean confining pressure and the bulk deformation of the medium, H , R , Q , and ζ , are the standard Biot's coefficients of linear poroelasticity [Palciauskas and Domenico, 1989].

3. Properties of the Core Specimens

[8] The samples used in this study are argillaceous rocks from the marine Callovo-Oxfordian formation found in the eastern part of the Paris Basin in France. The clay fraction consists of discrete illite and smectite, and a randomly interstratified mixed layer mineral containing ~65% of nonexpandable layers. These argillaceous rocks are rich in carbonaceous minerals, which buffer the pH. Some basic properties of this rock are summarized in Table 1. Four cylindrical core specimens (cores EST205-422, EST205-438, EST205-480V, and EST205-512, sampled at a depth of 392.1 m, 423.2 m, 434.4 m, and 444.4 m, respectively, in Hole EST205) were used in this paper. The diameter of the cores is 2.5 cm and their length varies between 2 cm (samples 438, 480V, and 512) to 5.2 cm (sample 422). Some properties of these cores are reported in Table 2.

[9] To determine the cementation exponent m entering Archie's law relating the formation factor F (see below) and the porosity ϕ , $F = \phi^{-m}$, we performed electrical conductivity measurements with different samples at different frequencies and with different salinities (NaCl, 20°C). To widen the porosity spectrum used to apply the Archie's relationship, we used additional clay-rich samples from the Oxfordian formation located just above the Callovo-Oxfordian formation. The formation factors are reported in Figure 2 as the function of the porosity of the corresponding cored specimens. It results that Archie's law fits well the available data with $m \approx 1.95 \pm 0.04$, which value is reported in Table 1.

[10] For the Callovo-Oxfordian shale, Escoffier *et al.* [2000] reported an "apparent" permeability k^* in the range $(0.4-4) \times 10^{-20} \text{ m}^2$ and a specific storage $S_s = \rho_f g/R$ in the range $0.2 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ to $3 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ ($2 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ to $3 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$) in the confining pressure range 2–19 MPa, g is the acceleration of the gravity. Gonçalvès *et al.* [2004] used a specific storage equal to 10^{-5} m^{-1} to model the hydraulic properties of the

Table 2. Properties of the Core Specimens

Material Properties	Symbols	Sample			
		422	438	480V	512
Depth, m	z	392.1	423.2	434.4	444.4
Porosity from bulk density ^a	ϕ	0.06	0.25	0.26	0.22
Hg porosity	ϕ_{Hg}	0.05	0.13	0.14	0.10
Cation exchange capacity, meq g ⁻¹	CEC	0.006	0.11	0.09	0.14
CaCO ₃ , %	$\chi(\text{CaCO}_3)$	83	29	22	21
MgCO ₃ , %	$\chi(\text{MgCO}_3)$	11	6	2	1
Formation factor ^b	F	465	14.9	70.9	19.2
Tortuosity $\tau = F \phi$	τ	28	4	18	4
Total charge density, ^c C m ⁻³	\bar{Q}_V	26×10^6	85×10^6	67×10^6	127×10^6
Pore charge density, ^d C m ⁻³	\bar{Q}_v	0.5×10^6	2×10^6	1.3×10^6	3×10^6

^aGrain density 2700 kg m⁻³.^bEstimated from Figure 1.^cEstimated from $\bar{Q}_V = \text{CEC} \rho_g (1 - \phi) / \phi$.^dEstimated from $\bar{Q}_V = (1 - f_Q) \bar{Q}_K$ with $f_Q = 0.98$ [Revil and Leroy, 2004].

Callovo-Oxfordian formation at a depth of few hundred meters. Note that the expression “apparent” permeability will be fully defined in section 4. *Mammar et al.* [2001] reported a higher permeability range, $(2.5\text{--}5) \times 10^{-18}$ m², at $\phi \approx 0.20$ and at a solution conductivity $\sigma_f \approx 1 \times 10^{-3}$ S m⁻¹ (NaCl). Taking $k^* = 2 \times 10^{-19}$ m² (average value taken by *Gasc-Barbier et al.* [2004]) and $S_S = 1 \times 10^{-5}$ m⁻¹ as representative values, we obtain $\eta_H^* \equiv k^* R / \eta_f = 2 \times 10^{-7}$ m² s⁻¹ as a mean value for the hydraulic diffusivity of this sediment. *Gonçalvès et al.* [2004] used a value of 10^{-8} m² s⁻¹ for the interpretation of in situ measurements. Note also that the lower the effective stress, the higher the permeability. However, this dependency has not been investigated for the Callovo-Oxfordian argillite.

[11] The poroelastic parameters of the Callovo-Oxfordian argillites were discussed by both *Gasc-Barbier et al.* [2004] and *Bemer et al.* [2004]. Their values are reported in Table 3, but the standard deviations associated with these values are not known.

4. Relaxation of the Streaming Potential

4.1. Theory

[12] We assume in this section that there is no salinity gradient between the two reservoirs. According to equations (1), (2), and (3), the coupled hydroelectrical problems reduces to,

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \psi + \bar{Q}_V \mathbf{U}, \quad (11)$$

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} (\bar{Q}_V \nabla \psi + \nabla p), \quad (12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (13)$$

$$\nabla \cdot \rho_f \mathbf{U} = -\frac{\partial}{\partial t} (\rho_f \phi). \quad (14)$$

The contributions to the DC electrical conductivity σ are given by *Revil and Leroy* [2004],

$$\sigma_{(\pm)} = \frac{C_f e}{F} \left[\beta_{(\pm)} \left(\sqrt{\Re^2 + 1} \pm \Re \right) \right], \quad (15)$$

$$\sigma = \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}, \quad (16)$$

$$\Re \equiv \frac{\bar{Q}_V}{2eC_f}, \quad (17)$$

where C_f is the salinity of the pore water, as discussed in section 2. The dimensionless coefficient \Re represents the excess of counterions contained in the pore water of the

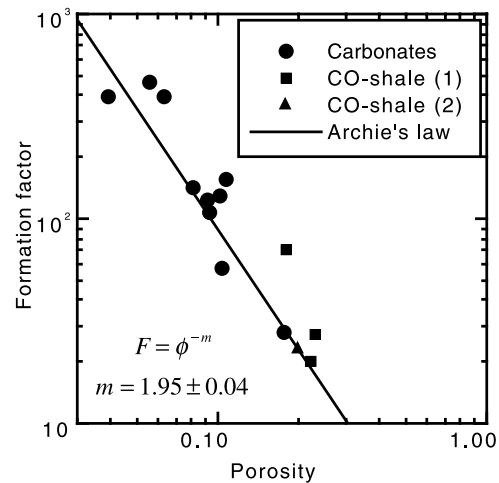


Figure 2. Determination of the cementation exponent from a collection of samples from the same sequence of sediment ($r = 0.808$). The formation factors are intrinsic formation factors corrected for surface conductivity. The plain line corresponds to the regression obtained with Archie's law. Solid circles correspond to Oxfordian carbonates with various clay content and porosity. The solid squares are Callovo-Oxfordian (CO) argillites (this work), and the solid triangle is from *Mammar et al.* [2001, Figure 9].

Table 3. Poroelastic Parameters of the Callovo-Oxfordian Argillites

Coefficient	Description	Value
K_u	undrained modulus	6000 MPa ^a
K	drained modulus	7100 MPa ^a
μ	shear modulus	1300 MPa ^a
Q	Biot's modulus	8300 MPa ^a
ζ	Biot's coefficient	0.52 ± 0.11^b
$1/R = 1/Q + \zeta/H$	Biot's compressibility	$1.58 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$
$1/H = \zeta/K$	Biot's compressibility	$7.3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$
$1/Q$	Biot's compressibility	$1.20 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$

^aGasc-Barbier et al. [2004].^bBemer et al. [2004].

rock divided by the brine concentration. This is the key parameter of our model. The mobility of the cations and anions are $\beta_{(+)} = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (Na^+) and $\beta_{(-)} = 8.47 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ at 25°C (Cl^-).

[13] By replacing the Darcy velocity in equation (11) by its expression in equation (12), the current density is given by

$$\mathbf{J} = -\sigma^* \nabla \psi - \frac{k\bar{Q}_V}{\eta_f} \nabla p, \quad (18)$$

$$\sigma^* \equiv \sigma(1 + \alpha), \quad (19)$$

$$\alpha \equiv \frac{k\bar{Q}_V^2}{\eta_f \sigma}, \quad (20)$$

where the dimensionless parameter α satisfies $0 \leq \alpha \leq 1$. The streaming potential coupling coefficient is defined by

$$C \equiv \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{C_f, \mathbf{J}=0} = -\frac{1}{\bar{Q}_V} \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \approx -\frac{\alpha}{\bar{Q}_V}. \quad (21)$$

Using equations (15) and (20), the limiting value of the streaming potential coupling coefficient can be obtained in the low-salinity limit $\alpha \rightarrow 1$ and $\sigma = \beta_{(+)}\bar{Q}_V/F$. In this limit, $C = -kF/(2\eta_f\beta_{(+)})$. As discussed in section 5, this provides a way to determine the intrinsic permeability if both the electrical formation factor and the streaming potential coupling coefficient are independently measured.

[14] Note that our expression for the streaming potential coupling coefficient, given by equation (21), is quite different from most of the previous models to date, which were mainly based on the relationship between the so-called “zeta potential” (the inner potential of the electrical diffuse layer) and the streaming potential coupling coefficient and on the thin double layer assumption [e.g., Revil et al., 1999]. However, this approximation is not valid for clay-rich materials (see discussion of Revil and Leroy [2004]) when the size of the diffuse layer has a thickness comparable to the size of the throats controlling transport through the connected porosity.

[15] Our experimental setup consists of a cylindrical jacketed specimen held between two reservoirs that contained the solution in equilibrium with the core (Figure 3). The equilibration of the solution with the sample takes approximately one week for a sample 2 cm long. At the beginning of the experiment, a sudden hydraulic head is imposed in the upstream reservoir. This induces fluid flow in the cored specimen due to the fluid pressure difference between the two reservoirs. In turn, this induces a disturbance in the electrical field (Figure 4). This electrical field disturbance is modeled in this section.

[16] The fluid pressure change is $p(t) = \rho_f g \delta h H(t)$ where $H(t)$ is the Heaviside function, and δh is the hydraulic head difference between the two reservoirs. The current density is equal to $\mathbf{J} = -\sigma \nabla \psi + \mathbf{J}_S$, where \mathbf{J}_S is the driving current density. If we assume that the streaming potential coupling coefficient is constant through the sample, $\mathbf{J} = 0$ and $\delta \psi =$

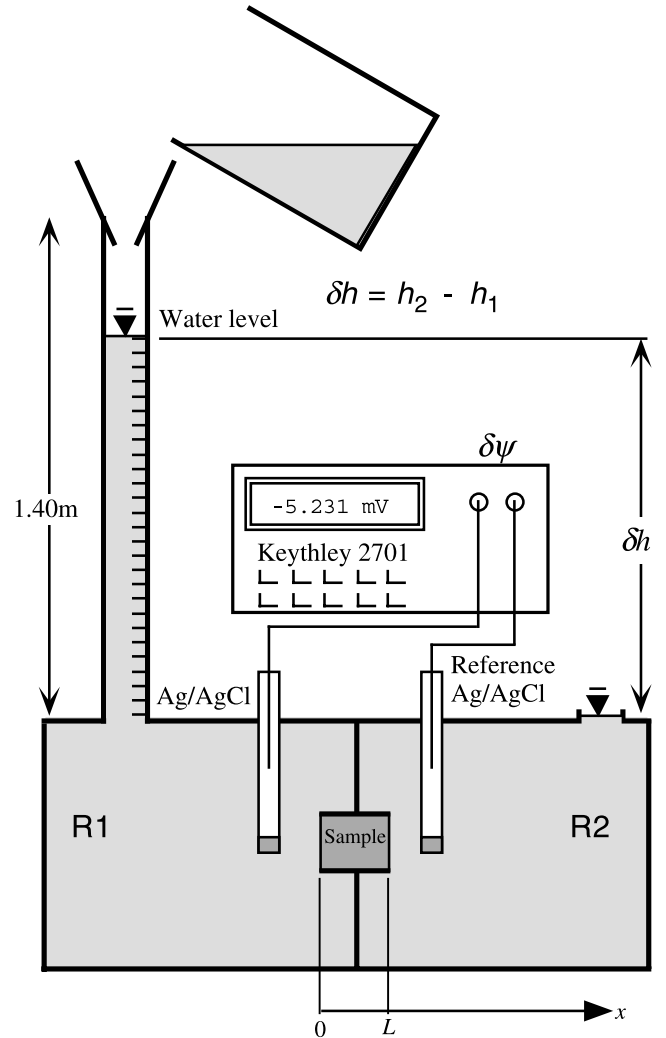


Figure 3. Sketch of the experimental setup used for the streaming potential experiments, δh is the hydraulic head difference between the two reservoirs (1) (upstream) and (2) (downstream), and $\delta \psi$ is the measured electrical potential difference between the two reservoirs; the reference is taken in the downstream reservoir, which explains that the measured electrical potential is expected to be negative.

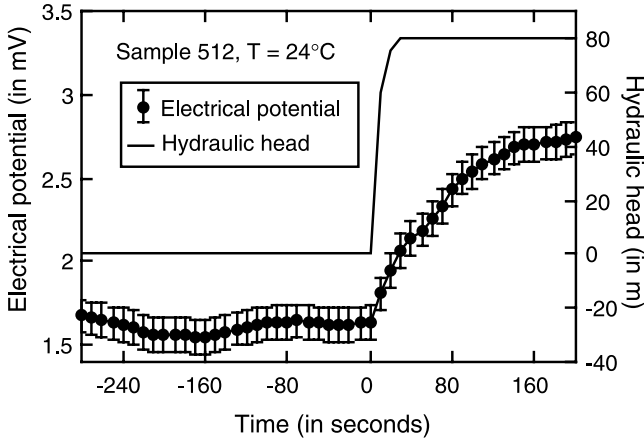


Figure 4. Tests of the electrode stability during the experiment. We monitored the electrical potential difference between the two Ag/AgCl electrodes prior and during a step variation of the hydraulic head between the two reservoirs (solution conductivity 0.56 S m^{-1} at 25°C). The standard deviation associated with the electrical measurements is typically equal to $\pm 0.1 \text{ mV}$. At lower salinities, the noise level was higher than the previous value without exceeding $\pm 0.2 \text{ mV}$.

$C'\delta h$ where $C' \equiv C\rho_f g$ defines the streaming potential coupling coefficient per unit hydraulic head, see equation (B9) in Appendix B and $\delta h(t) \equiv 2(h_2 - h(t))$. Using equation (12) and the condition $\mathbf{J} = 0$ yields also a new form of Darcy's law,

$$\mathbf{U} = -\frac{k^*}{\eta_f} \nabla p, \quad (22)$$

$$k^* = k/(1 + \alpha), \quad (23)$$

where k^* is an apparent or effective permeability accounting for the electro-osmotic contribution, which diminishes the Darcy's velocity. Indeed, from equation (23), we have $k/2 \leq k^* \leq k$.

[17] Assuming an incompressible fluid, isothermal conditions, and no variation of the confining pressure, the continuity equation for the mass of the pore water yields

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = -\frac{1}{R} \frac{dp}{dt}. \quad (24)$$

The coefficient $1/R$ represents a measure of the change in water content for a given change in pore fluid pressure when the porous material is permitted to drain freely. Equations (22) and (24) yield the usual diffusion equation for the hydraulic head:

$$\nabla^2 h = \frac{1}{\eta_f^*} \frac{dh}{dt}, \quad (25)$$

where $\eta_f^* \equiv k^*R/\eta_f$ is an apparent hydraulic diffusivity (in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$). At $t = 0^+$, one face of the core at $x = 0$ is maintained at constant hydraulic head h_2 (in reservoir R1, Figure 3)

while the other at $x = L$ is maintained at h_1 (the core is initially at the uniform hydraulic head $h_0 = h_1 < h_2$). In this situation, there is a finite interval of time before which the steady state condition is reached and during that time, the hydraulic head is given by the solution of the diffusion equation with appropriate boundary conditions. From Crank [1975, p. 49], the hydraulic head distribution is

$$h(x, t) = h_2 + (h_1 - h_2) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{h_1 \cos(n\pi) - h_2}{n} \right) \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{\eta_f^* n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) + \frac{4h_1}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2m+1} \right) \cdot \sin\left(\frac{(2m+1)\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{\eta_f^* (2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right), \quad (26)$$

obtained from the method of separation of variables. When t approaches infinity, the steady state linear hydraulic head distribution along the core is obtained by

$$h(x, \infty) = h_2 + (h_1 - h_2) \frac{x}{L}, \quad (27)$$

and the average hydraulic head across the sample may be written as

$$h(t) = \frac{1}{L} \int_0^L h(x, t) dx = \langle h(x, t) \rangle. \quad (28)$$

We show in Appendix B that by averaging the hydraulic head through the sample, we obtain

$$\delta h(t) = (h_2 - h_1)[1 - \exp(-t/\tau^*)], \quad (29)$$

where $\delta h(t) \equiv 2(h_2 - h(t))$ (see Appendix B) and where the main characteristic time constant at which the pressure front moves through the sample is given by $\tau^* = L^2/(\eta_f^* \pi^2)$. To get an order of magnitude of this relaxation time, we take for example a compressibility $\beta = 1/R = 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, $L = 2 \text{ cm}$ (sample length), $\eta_f = 10^{-3} \text{ Pa s}$ (viscosity of water at 20°C), and $k^* = 10^{-20} \text{ m}^2$. This yields $\eta_f^* = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $\tau^* \approx 36 \text{ s}$. For $t \gg \tau^*$, the flow reaches steady state conditions.

[18] The electrical potential change across the sample is associated with the development of the pressure front, $\delta\psi(t) = C'\delta h(t)$, so from equation (29) we write the variation of the electrical potential with time as an exponential relaxation:

$$\delta\psi(t) = \delta\psi_\infty + (\psi_0 - \delta\psi_\infty) \exp(-t/\tau^*), \quad (30)$$

where we have introduced ψ_0 , which is the initial (static) electrical potential difference between the two electrodes at $t = 0$. The static voltage across a pair of Ag/AgCl electrodes shows often a magnitude larger than few millivolts and varies with the chemical conditions at each electrode surface and the age of the electrodes (long-term drift). It is measured prior the experiment and removed to the electrical potential data measured during the course of the experiment.

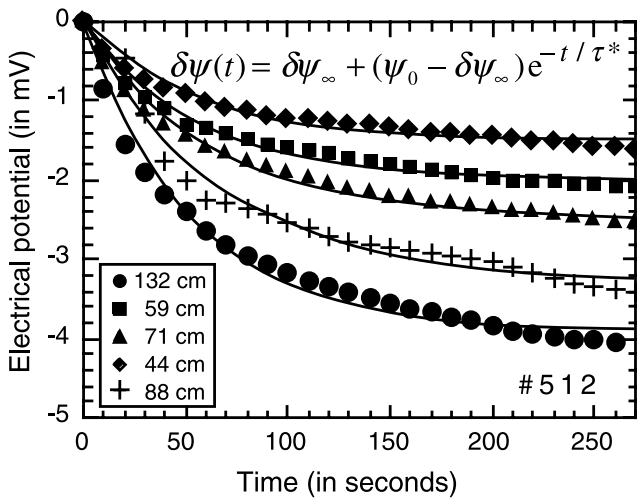


Figure 5. Example of the relaxation of the electrical potential difference measured between the two reservoirs for various hydraulic head differences imposed at $t = 0$ between the two reservoirs (sample 512, solution conductivities 0.19 S m^{-1} at 25°C). The numbers correspond to the imposed hydraulic head differences between the two reservoirs at $t = 0^+$. The plain lines correspond to a regression with a decaying exponential function as suggested in the main text.

[19] The streaming potential coupling coefficient is determined by reporting the measured electrical potential variations $\delta\psi_\infty - \psi_0$ versus the imposed hydraulic head differences between the two reservoirs, $\delta h_\infty = h_2 - h_1$, as shown below.

4.2. Experiment

[20] The experimental setup is shown in Figure 3 and the quality of the measurements is shown in Figure 4. All the solutions used in the experiments reported in this paper were first equilibrated one week with a crushed material coming from the same rock formation. This was to avoid dissolution of the matrix of the samples, especially its carbonate fraction. The electrical potential difference between the upstream and the downstream reservoirs is recorded using two nonpolarizable Ag/AgCl electrodes. The reference electrode is taken in the downstream reservoir. An example of the time-based record of electrical potential variation is shown Figure 4. The noise level associated with the measurements is $\pm 0.1 \text{ mV}$, which will provide high signal-to-noise ratios (>10) for the measurements (Figure 4).

[21] An example of the relaxation curves obtained for one sample at a given salinity and for different hydraulic heads is given in Figure 5. Experiments were conducted at different hydraulic heads, $\text{pH} = 7.4 \pm 0.2$, and $T = 25^\circ\text{C}$. At the beginning of each experiment, the pressures in both reservoirs are in equilibrium at the same level. A sudden hydraulic head is imposed in the upstream reservoir and the relaxation of the electrical potential difference between the two reservoirs is recorded over time. From each test record, we determine (1) the relaxation time τ and (2) the average differential electrical potential of the stabilized curves (Figure 5). The relaxation time is plotted versus the imposed hydraulic heads in Figure 6 for different experiments. We

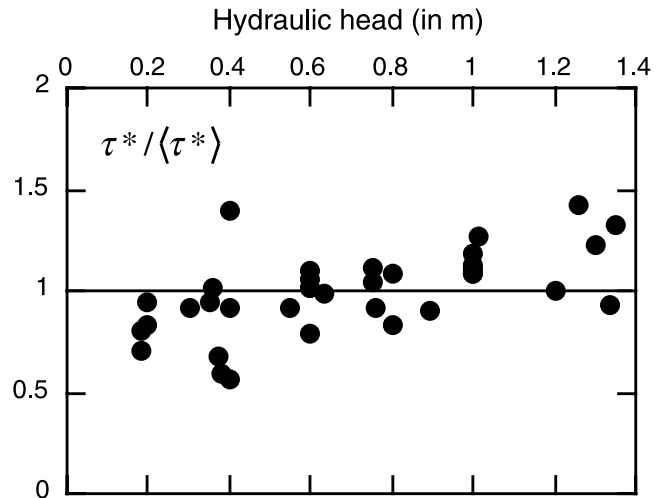


Figure 6. Relaxation time versus the hydraulic heads. We have divided the relaxation times by the mean of the relaxation times obtained at the same salinity and for various values of the hydraulic heads. Note that there is a small trend showing an increase of the relaxation time with the hydraulic head.

observed that the relaxation time does not depend too much on the applied hydraulic head despite a small trend. All the results are reported in Table 4 and yield hydraulic diffusivity $\sim 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, except for sample 422, which contains the smallest proportion of clay minerals. Our estimates are consistent with the value of the apparent permeability reported in section 3 and Biot's compressibility reported in Table 3.

[22] In addition to the hydraulic diffusivity, the streaming potential coupling coefficient is obtained by reporting the average differential electrical potential of the stabilized curves versus the imposed differential hydraulic heads between the two reservoirs (Figures 7 and 8). These results will be discussed further in section 5.

[23] If our model is correct, the temperature dependence of the relaxation time for the streaming potential should scale with the temperature dependence of the dynamic viscosity of water. Indeed, the relaxation time τ^* is related to the hydraulic diffusivity $\eta_H^* \equiv k^* R / \eta_f$ by $\tau^* = L^2 / (\eta_H^* \pi^2)$. In the case where both the compressibility and the permeability of the core sample depend weakly on the temperature, the temperature dependence of the relaxation time should scale as

$$\frac{\tau^*(T)}{\tau^*(T_0)} = \frac{\eta_f(T)}{\eta_f(T_0)}. \quad (31)$$

To check this prediction, we performed additional streaming potential measurements, still in isothermal conditions, but at

Table 4. Hydraulic Diffusivity of the Rock Samples^a

Experiment	Sample	L , ^b cm	τ^* , s	η_H^* , ^c $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
S1	422	5.2	176 ± 50	1.6×10^{-6}
S2	438	2.0	263 ± 80	1.5×10^{-7}
S3	480V	2.0	320 ± 40	1.3×10^{-7}
S4	512	2.0	144 ± 30	2.8×10^{-7}

^aIn the pore water conductivity range $0.25\text{--}0.30 \text{ S m}^{-1}$.

^bSample length.

^cUsing $\eta_H^* = L^2 / (\pi^2 \tau^*)$.

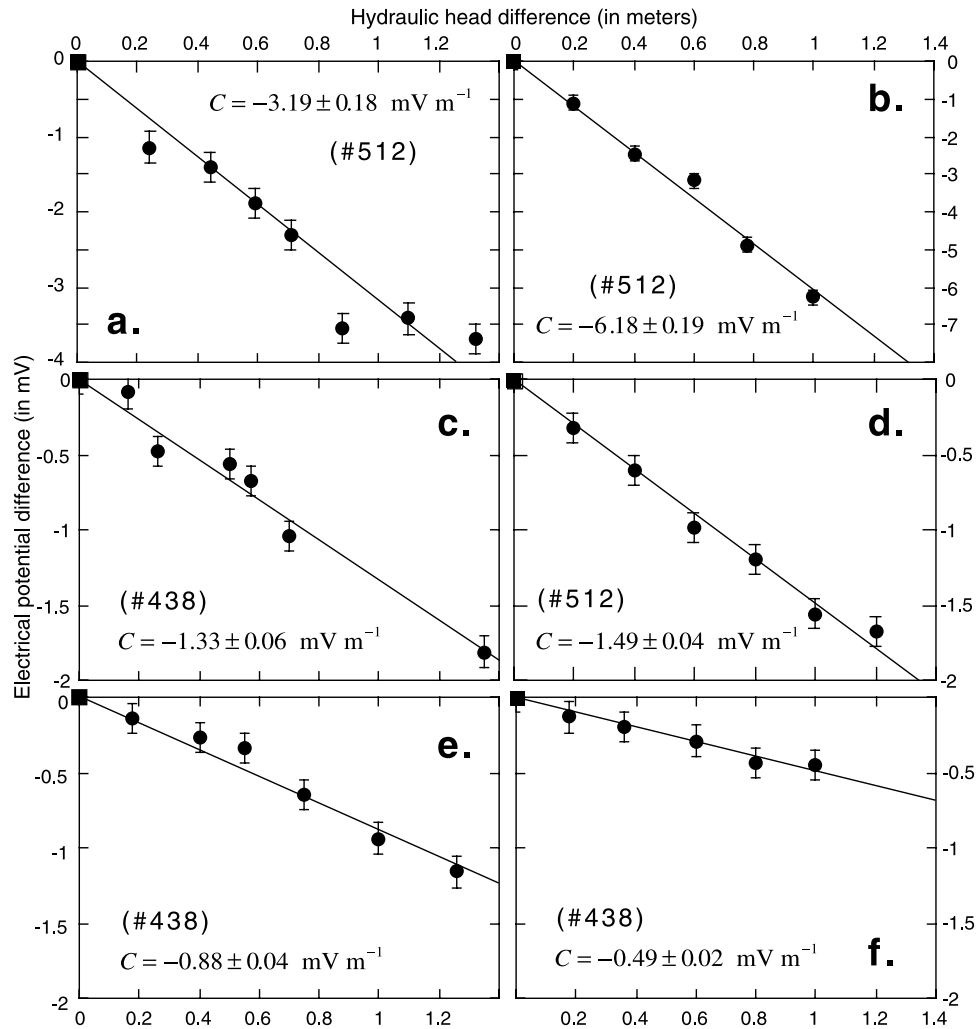


Figure 7. Determination of the streaming potential coupling coefficient. The streaming potential coupling coefficient is determined as the slope of the steady state self-potential measurements (so at the end of the relaxation process, i.e., $\delta\psi_{\infty} - \psi_0$) versus the imposed hydraulic head. The error bars represent an estimated standard deviation for each experiment. The solid square at (0, 0) indicates that the regression line is forced through the origin. (a) Sample 512, solution conductivity 0.19 S m^{-1} (at 25°C). (b) Sample 512, solution conductivity 0.11 S m^{-1} (at 25°C). (c) Sample 438, solution conductivity 0.56 S m^{-1} (at 25°C). (d) Sample 512, solution conductivity 0.54 S m^{-1} (at 25°C). (e) Sample 438, solution conductivity 0.78 S m^{-1} (at 25°C). (f) Sample 438, solution conductivity 1.00 S m^{-1} (at 25°C).

different background temperatures by regulating the temperature of the solutions placed in the two reservoirs. We performed measurements in the temperature range $15\text{--}45^\circ\text{C}$ and the system was maintained at the constant temperature several hours to reach equilibrium (Figure 9a). Examples of the relaxation curves are shown in Figure 9b for the two extreme temperatures investigated here (15 and 45°C). It is clear that the relaxation time diminishes when the temperature is increased. In Figures 9c and 9d, we have reported the streaming potential coupling coefficient and the relaxation time both as function of the temperature. The streaming potential coupling coefficient varies weakly with the temperature in agreement with the experimental data obtained by Pengra *et al.* [1999] for a collection of permeable rock samples. The relaxation time decreases strongly with the temperature. This dependence is very well

explained by the temperature dependence of the dynamic viscosity of the pore water in agreement with the prediction of equation (31). This also means that the temperature dependences of the apparent permeability and Biot's coefficient R can be neglected by comparison with the temperature dependence of the dynamic viscosity of the pore water.

5. Relaxation of the Membrane Potential

5.1. Theory

[24] The diffusion of ionic species in a charged porous composite is actually more complex than anticipated by many authors because of the coupling between the diffusive flux and the resulting electrical current density. The salinity gradient is responsible for an osmotic pressure that drives

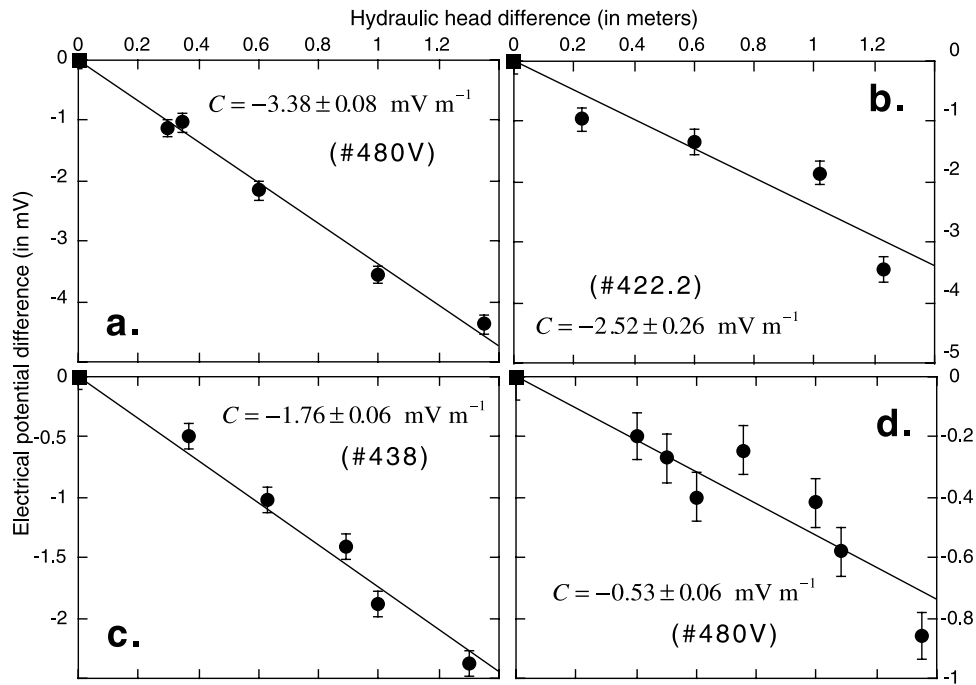


Figure 8. Determination of the streaming potential coupling coefficient. (a) Sample 480V, solution conductivity 0.26 S m^{-1} (at 25°C). (b) Sample 422.2, solution conductivity 0.26 S m^{-1} (at 25°C). (c) Sample 438, solution conductivity 0.32 S m^{-1} (at 25°C). (d) Sample 480V, solution conductivity 0.64 S m^{-1} (at 25°C).

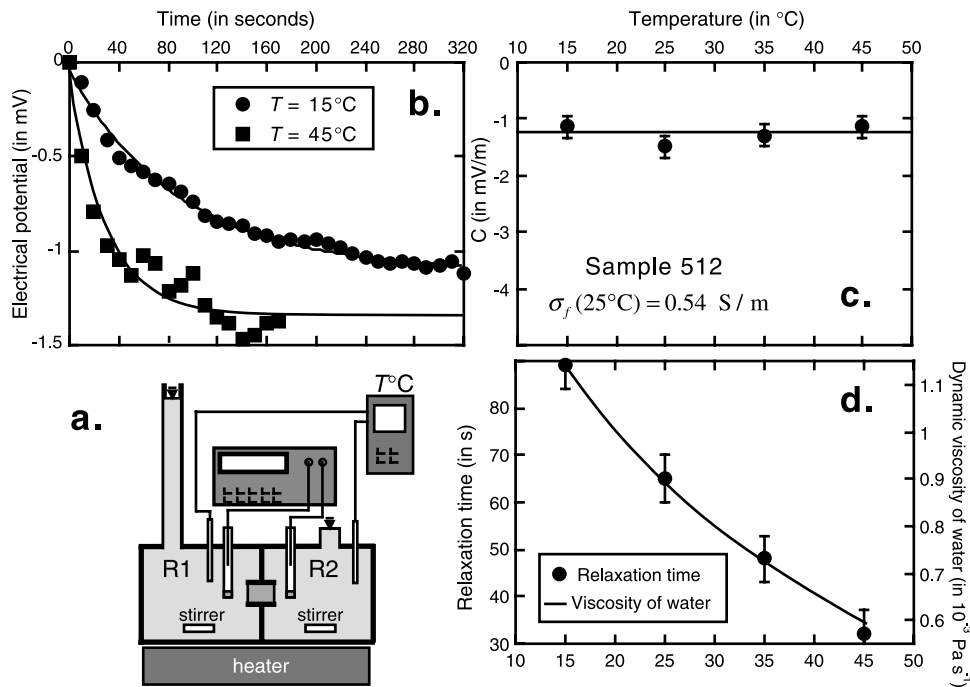


Figure 9. Temperature dependence of the streaming potential and relaxation time. (a) Experimental setup. (b) Relaxation of the streaming potential at the two different background temperatures 15 and 45°C (sample 512). The imposed hydraulic head is 1.0 m . Higher the temperature is, the shorter the relaxation time. Additional experiments were also performed at 25 and 35°C (not shown here, see main text). (c) Temperature dependence of the streaming potential coupling coefficient. (d) Temperature dependence of the relaxation time in the temperature range 15 – 45°C . The streaming potential coupling coefficient appears as weakly dependent on the temperature while the relaxation time decreases strongly when the temperature increases. This dependence is well described by the influence of the temperature upon the dynamic viscosity of the pore water as predicted by the model (see text).

Darcy's flow and the existence of an electrical field is responsible for another contribution to the Darcy velocity (electro-osmotic flow). The diffusion of ionic species through a charged material in a concentration field is actually an "electrodiffusion" problem [e.g., *Revil et al.*, 1996; *Snyder and Marchand*, 2001; *Chatterji*, 2003]. The failure to account for these coupling phenomena yields discrepancy between numerical model predictions and experimental data (see discussions by *Malusis and Shackelford* [2002a, 2002b]). The new model developed in Appendix C provides a consistent picture for the evolution of the diffusivity and chemico-osmotic efficiency of the shale.

[25] From equations (1) and (2) and in isothermal conditions, the coupled constitutive equations describing diffusion of a 1:1 dissociated salt through a porous shale are (see section 3),

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \psi - \frac{1}{e} (\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \mu_f + \bar{Q}_f \mathbf{U}, \quad (32)$$

$$2\mathbf{J}_d = -\frac{\sigma}{e^2} \nabla \mu_f - \frac{1}{e} (\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \psi + (\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \mathbf{U}, \quad (33)$$

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} [(\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \nabla \mu_f + \bar{Q}_f \nabla \psi + \nabla \bar{p}], \quad (34)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (35)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_d = -\frac{\partial}{\partial t} (C_f \phi), \quad (36)$$

$$\nabla \cdot \rho_f \mathbf{U} = -\frac{\partial}{\partial t} (\rho_f \phi), \quad (37)$$

where $\nabla \mu_f \equiv k_b T \nabla \ln C_f$ is the gradient of the chemical potential of the brine between the two reservoirs.

[26] We investigate the relaxation of the electrical potential between the two reservoirs following an abrupt change of the concentration in one of the two reservoirs, i.e., $\delta C_f(t) = \delta C_\infty H(t)$ where δC_∞ is the imposed concentration difference at $t = 0^+$ between the two reservoirs, and $H(t)$ is the Heaviside function.

[27] The electrical potential is the sum of the membrane potential and an electrokinetic term associated with the osmotic pressure gradient through the sample. Combining these two terms yields (Appendix C)

$$\delta \psi_\infty = \frac{k_b T}{e} (1 - 2T_{(+)}^*) \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right), \quad (38)$$

where $T_{(+)}^*$ represent an effective macroscopic Hittorf number of the cations through the porous materials defined by $T_{(+)}^* = T_{(+)} + e C_\infty^* C_f$, C is the streaming potential coupling coefficient, and ε^* is an apparent osmotic efficiency (Appendix C). According to equation (38), the electromotive force associated with a salinity gradient

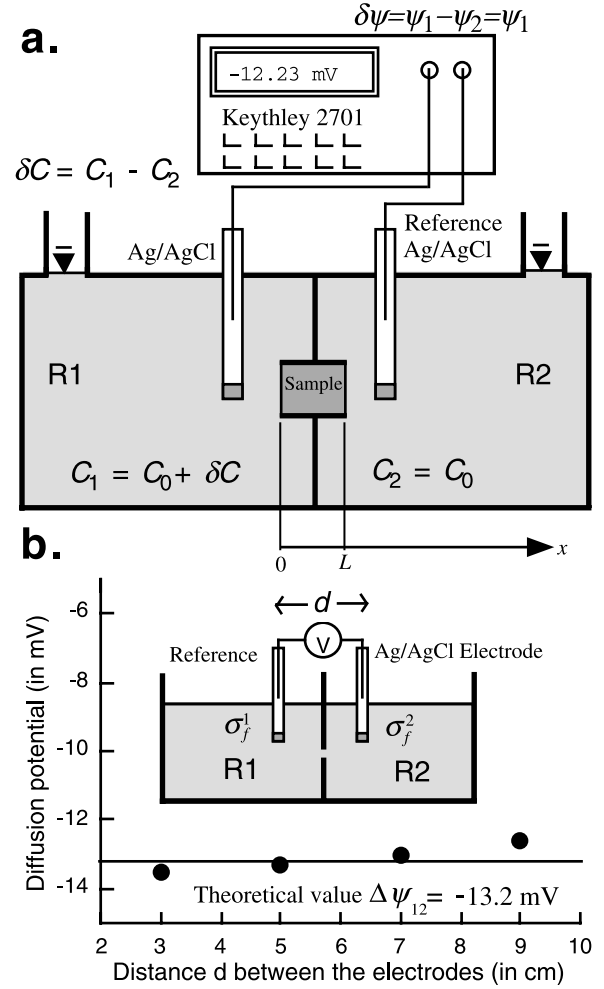


Figure 10. (a) Experimental setup used for the diffusion potential experiments, δC is the salinity difference between the two reservoirs R1 (upstream) and R2 (downstream), and $\delta \psi$ is the measured electrical potential difference (the reference is taken in the downstream reservoir). (b) Influence of the distance between the electrodes on the measured electrical potential. We have measured the diffusion potential between the reservoirs R1 and R2 separated by a small hole (the static potential difference between the two electrodes has been removed). Parameters: $\sigma_1 = 0.056 \text{ S m}^{-1}$, $\sigma_2 = 0.43 \text{ S m}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$. The diffusion potential is $\Delta \psi = (k_b T/e)(1 - 2t_{(+)}^*) \Delta \ln C_f$. Taking $t_{(+)}^* = 0.374$ (NaCl) and $\Delta \ln C_f \approx \Delta \ln \sigma_f$, the theoretical value of the diffusion potential is -13.2 mV in good agreement with the limiting measured value, -13.5 mV .

depends on the logarithm of the salinity. The associated sensitivity or coupling coefficient is given by

$$C_d \equiv \left(\frac{\partial \psi}{\partial \ln C_f} \right)_{\mathbf{J}, \mathbf{U}=0} \quad (39)$$

$$C_d = \frac{k_b T}{e} (1 - 2T_{(+)}^*), \quad (40)$$

where $k_b T/e = 25.7 \text{ mV}$ at 25°C .

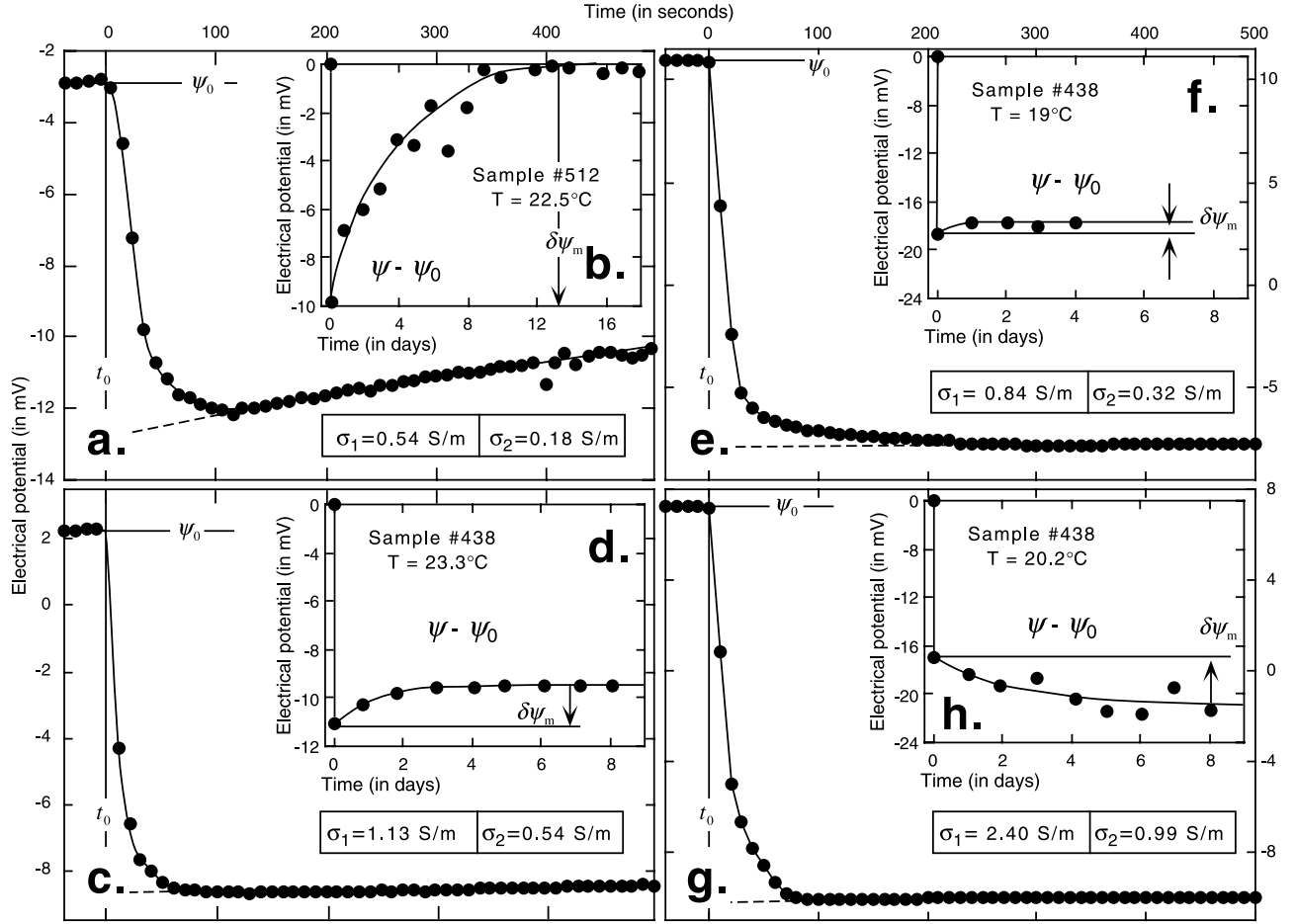


Figure 11. Relaxation of the electrical potential measured between the two reservoirs for a salinity difference imposed at $t = 0$ between the two reservoirs.

[28] The inclusion of the expression of the membrane potential into the constitutive equation for the flux of the salt yields an equivalent Fick's law (see Appendix C):

$$\mathbf{J}_d = -D^* \nabla C_f, \quad (41)$$

where D^* is the apparent or effective diffusion coefficient defined in Appendix C. It follows from equations (36) and (41) that the salt concentration inside the sample is governed by a diffusion equation

$$\nabla^2 C_f = \frac{1}{\eta_d} \frac{\partial C_f}{\partial t}, \quad (42)$$

where $\eta_d \equiv D^*/\phi$ is the effective diffusivity for the salt. In obtaining equation (42), we have assumed that the porosity is constant, which is not the case in the initial stage of the experiment (the first five minutes) due to the relaxation of the osmotic pressure, but this is a reasonable assumption in the rest of the experiment. At $t = 0^+$, one face of the core is maintained at constant concentration C_2 (in reservoir R2) while the other at $x = L$ is maintained at C_1 in reservoir R1; the core being initially at the uniform concentration C_1 (Figure 10). In this situation, there is a finite interval of time before which the steady state condition is reached. During

that time, the concentration change solution of equation (42) with the boundary conditions given above is [Crank, 1975, p. 49]

$$C_f(x, t) = C_2 + (C_1 - C_2) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{C_1 \cos(n\pi) - C_2}{n} \right) \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{\eta_d n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) + \frac{4C_1}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2m+1} \right) \cdot \sin\left(\frac{(2m+1)\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{\eta_d (2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right). \quad (43)$$

When t approaches infinity, we obtain the steady state distribution along the core:

$$C_f(x, \infty) = C_2 + (C_1 - C_2) \frac{x}{L}. \quad (44)$$

Like in Appendix B, the average concentration is given by

$$2C_f(t) \approx (C_1 + C_2) - (C_1 - C_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right), \quad (45)$$

where $C_f(t) \equiv \langle C_f(x, t) \rangle$. The characteristic time constant at which the solute front diffuses through the sample is given

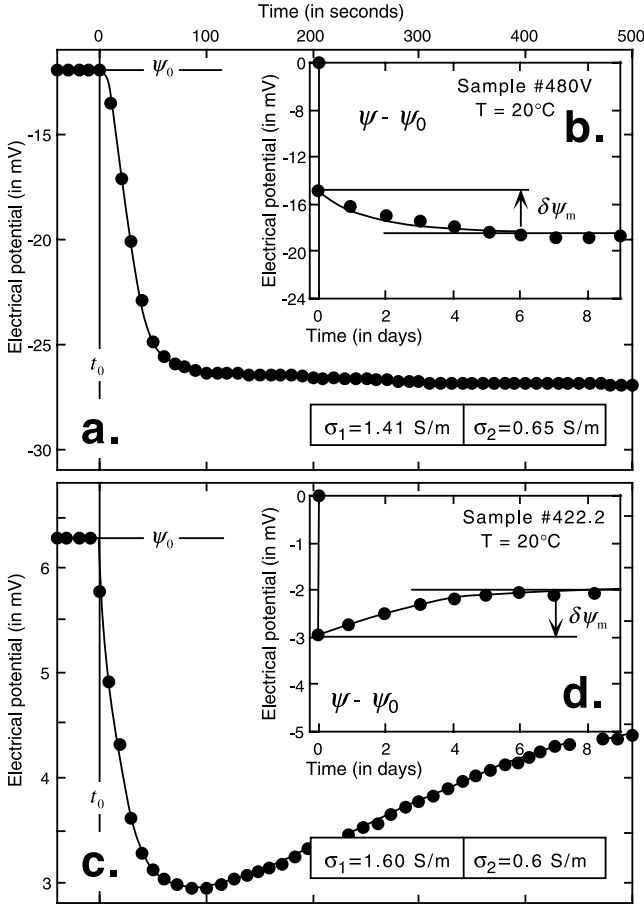


Figure 12. Relaxation of the electrical potential measured between the two reservoirs for a salinity difference imposed at $t = 0$ between the two reservoirs.

from equations (43) and (45) by $\tau_d = L^2/(\eta_d \pi^2)$. Taking $\eta_d = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $L = 2 \text{ cm}$ yields $\tau_d = 22.4$ hours as an order of magnitude of the timescale needed for the relaxation of the salinity front. The evolution of the concentration difference is given by

$$\delta C_f(t) = \delta C_\infty + (C_0 - \delta C_\infty) \exp(-t/\tau_d), \quad (46)$$

where $\delta C_f(t) = 2(C_2 - C(t))$, C_0 is the initial concentration in the reservoirs, and δC_∞ is the concentration difference

between the two reservoirs. The evolution of the membrane potential is given by

$$\delta \psi(t) = C_d \ln \left(\frac{\delta C_f(t)}{C_0} \right). \quad (47)$$

It follows from equation (38) that the relaxation of the concentration can be drawn from the evolution of the electrical potential:

$$\delta C_f(t) = C_0 \exp \left(\frac{\delta \psi(t)}{C_d} \right). \quad (48)$$

Therefore the ionic diffusivity is obtained by plotting the exponential of the electrical potential, $\exp[\delta \psi(t)/C_d]$ as a function of time. This requires estimation of first the coupling coefficient C_d and therefore the apparent Hittorf number $T_{(+)}^*$ from the electrical potential drop $\delta \psi_\infty$. In conclusion, the relaxation of the diffusion potential provides the ionic diffusivity and the steady state Hittorf number while the streaming potential provides the hydraulic diffusivity and the streaming potential coupling coefficient.

5.2. Experiment

[29] A schematic diagram of the experiment and a test of the method are depicted in Figure 10. The experimental arrangement is similar to that described for the streaming potential. It consists of a cylindrical jacketed core specimen placed between two reservoirs. At $t = 0$, the salinity is changed abruptly in the upstream reservoir. Examples of the resulting relaxations are showed in Figures 11 and 12 and a summary of the results of the diffusion experiments is reported in Table 5. We observe that the relaxation lasts several days as expected and is controlled by the coupling coefficient C_d .

[30] We first determine the Hittorf number of the cations from equation (38):

$$T_{(+)}^* = \frac{1}{2} - \frac{e}{2k_b T} \frac{\delta \psi_\infty}{\ln(C_1/C_2)}, \quad (49)$$

where $C_1/C_2 \geq 1$. Note that the reference for the electrical potential is taken in reservoir R2 ($\psi_2 = 0$). To account for

Table 5. Salt Diffusivity of the Rock Samples

Exp	Sample	$\sigma_1, \text{ S m}^{-1}$	$\sigma_2, \text{ S m}^{-1}$	$\bar{\sigma}_p^a, \text{ S m}^{-1}$	ξ^b	$\delta \psi_\infty, \text{ mV}$	$T_{(+)}^*$	$C_d, \text{ mV}$	$\tau_d, \text{ hours}$	$D_i^c, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
D1	512	0.54	0.18	0.31	3.0	-10	0.67	-9.10	17.0 ± 4.2	1.5×10^{-10}
D2	438	1.13	0.54	0.78	2.1	-1.8	0.55	-2.57	16.9 ± 3.9	1.7×10^{-10}
D3	438	0.84	0.32	0.52	2.6	-1.0	0.52	-1.03	24.0 ± 5.1	1.2×10^{-10}
D4	438	2.40	0.99	1.54	2.4	+4.0	0.41	4.57	16.8 ± 4.9	1.7×10^{-10}
D5	512	0.23	0.12	0.17	1.9	-18	0.99	-25.7	48 ± 11	5.0×10^{-11}
D6	480V	1.41	0.65	0.96	2.2	+2.8	0.43	3.60	19.9 ± 6.0	1.5×10^{-10}

^aGeometric average of σ_1 and σ_2 .

^bConductivity ratio $\xi \equiv \sigma_1/\sigma_2$.

^cUsing $D^* = L^2 \phi / (\pi^2 \tau_d)$.

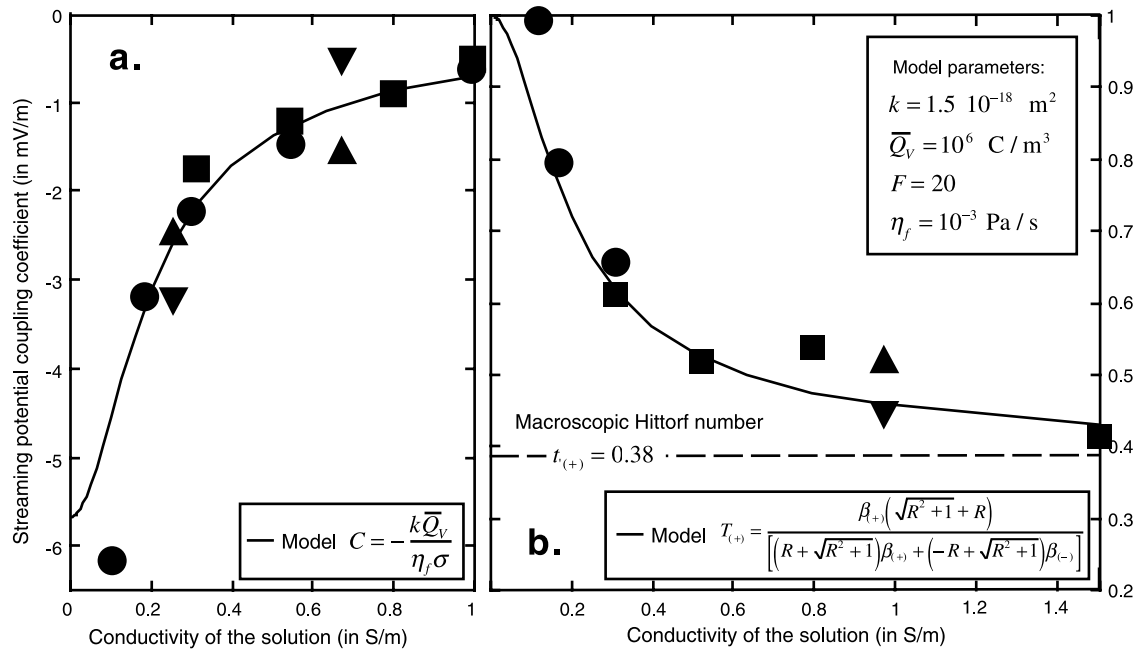


Figure 13. Comparison between the prediction of the model developed by *Revil and Leroy* [2004] and the experimental data at 25°C (solid circles: sample 512, solid squares: sample 438, solid triangles, sample 422; inverted solid triangles, sample 480V). The estimated error bars are generally smaller than the size of the symbols. (a) Streaming potential coupling coefficients. (b) Macroscopic Hittorf numbers.

the nonideality of the solution, we replace the salinity ratio C_1/C_2 by the conductivity ratio $\xi \equiv \sigma_1/\sigma_2$ where $\sigma_{1,2}$ are the conductivities of the bulk solutions in R1 and R2, respectively [see *Revil*, 1999]. We use $\xi \in [1.9, 3]$. Once the apparent Hittorf number has been estimated, the true Hittorf number is determined with $T_{(+)} = T_{(+)}^* - eC\varepsilon^*C_f$, where ε^* is determined from the expression given in Appendix C and the streaming potential measurements from the data reported in section 4.

6. Discussion

[31] We compare now our results to the predictions of the transport model modified from *Revil and Leroy* [2004]. We have measurements on a total of four different samples for the streaming potential coupling coefficient and the Hittorf number. All the measurements are reported in Figures 13a and 13b. We present therefore these data over a salinity range to make apparent how the theory and experimental data agree with each other. This salinity range is limited in its lower boundary by the ionic strength of the pore water in equilibrium with the mineral assemblage, especially by the solubility of carbonate. All the samples were relatively similar in terms of physical properties (see Table 2) and therefore could be model by a unique range of parameters. We found an excellent agreement between the theory and the experimental data for both the streaming potential coupling coefficient and the Hittorf number evaluated with the same set of parameters.

[32] Diffusivity data from the literature and from the present work (section 5) are reported in Figure 14 together with the prediction of the model. For solution conductivities below 0.3 S m^{-1} , the shales show a typical membrane behavior. The lower the conductivity of the solution, the

lower the diffusivity (see experiments by *Lake and Rowe* [2000] and *Barthès et al.* [2000]). To our knowledge, this is the first time that this behavior is explained with a rigorous model and not with an empirical law (see also the discussion by *Malusis and Shackelford* [2002a, 2002b] and *Malusis et al.* [2003]).

7. Concluding Statements

[33] The record of the relaxation of the electrical field associated with the migration of a fluid pressure or salinity

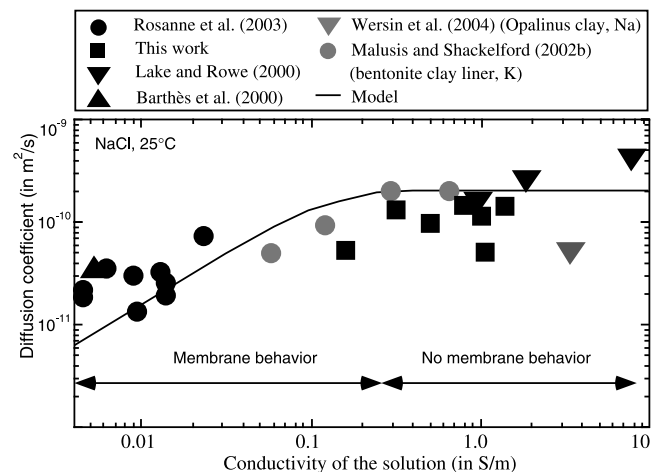


Figure 14. Influence of the conductivity of the pore water solution (at constant temperature) on the diffusivity of the salt (NaCl). We compare our model with the available experimental data from both the literature and the present work.

front through a cored rock sample provide a new methodology to determine the transport properties (hydraulic and salt diffusivities) of low-permeability argillaceous rocks. These methods can be used in the laboratory but also in the field to determine the hydraulic and ionic diffusivities of shale formations at various scales. In all cases, the dissipation processes at play in the system can be remotely observed through a network of electrodes as proposed recently by *Rizzo et al.* [2004] for a pumping test experiment operated in field conditions. While the transient conditions provide information about the hydraulic and ionic diffusivities, the steady state condition of fluid flow and ionic diffusion provides an estimation of the streaming potential coupling coefficient and the macroscopic Hittorf number. The latter characterizes the permselectivity of the argillaceous material to a given ion.

Appendix A: M Form of the Constitutive Equations

[34] We consider that the porous composite is formed by the mineral matrix and the water phase saturating the pores. When modeling the transport in charged porous materials, we can develop two distinct theories. In the models of type I, the charged porous material is located between two reservoirs and is considered as a surface of discontinuity setting up difference resistances to the passage of the ionic species and water. In this case the driving forces are the differences of the effective chemical potentials between the two reservoirs. In the models of type II, the charged porous material is considered as a continuum in which the driving forces are the local gradients of the effective chemical potentials. In the present paper, we develop a model of type I.

[35] The local equations that apply at the pore scale of the porous composite are the Nernst-Planck and Stokes equations [see *Revil and Leroy*, 2004]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{j}_{(+)} - \bar{C}_{(+)} \mathbf{v}_f \\ \mathbf{j}_{(-)} - \bar{C}_{(-)} \mathbf{v}_f \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \frac{\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)}}{e} & 0 \\ 0 & \frac{\beta_{(-)} \bar{C}_{(-)}}{e} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nabla \tilde{\mu}_{(+)} \\ \nabla \tilde{\mu}_{(-)} \end{bmatrix}, \quad (\text{A1})$$

$$-\nabla p + \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f + \mathbf{F}_f = 0, \quad (\text{A2})$$

$$\mathbf{F}_f = \rho_f \mathbf{g} + \bar{Q}_V \mathbf{E}, \quad (\text{A3})$$

where $\mathbf{j}_{(\pm)}$ are the local flux densities of the cations and anions, \mathbf{v}_f is the local velocity of the pore water, \mathbf{F}_f is the body force that applies to the pore water, and $\nabla \tilde{\mu}_{(\pm)} = k_b T \nabla \ln C_{(\pm)} - (\pm 1) e \nabla \psi$ are the gradients of the electrochemical potentials of the ions. The other parameters are defined section 2. The electrical field entering the body force can be written as $\mathbf{E} = -\nabla \bar{\psi} = -\nabla \psi - \nabla \bar{\varphi}$, where $-\nabla \psi$ is the electrical field associated with macroscopic disturbances while $-\nabla \bar{\varphi}$ is the electrical field associated with local disturbances in the electrical diffuse layer. The

boundary conditions at the interface between the mineral matrix and the water phase are

$$\mathbf{v}_f = 0 \quad (\text{A4})$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_{(\pm)} = 0, \quad (\text{A5})$$

where \mathbf{n} is the normal unit vector normal to the pore water/mineral interface.

[36] Another choice of independent microscopic fluxes than those used in equation (A1), is to consider the electrical current density and the diffusion flux defined by $\mathbf{j} = e(\mathbf{j}_{(+)} - \mathbf{j}_{(-)})$ and $2\mathbf{j}_d = (\mathbf{j}_{(+)} + \mathbf{j}_{(-)})$, respectively.

$$\mathbf{j} - \bar{Q}_V \mathbf{v}_f = - \left(\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} - \beta_{(-)} \bar{C}_{(-)} \right) \nabla \mu_f - \bar{\sigma}_f \nabla \psi, \quad (\text{A6})$$

$$2\mathbf{j}_d - (\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)}) \mathbf{v}_f = - \frac{1}{e^2} \bar{\sigma}_f \nabla \mu_f - \left(\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} - \beta_{(-)} \bar{C}_{(-)} \right) \nabla \psi, \quad (\text{A7})$$

$$\bar{\sigma}_f = e \left(\beta_{(+)} \bar{C}_{(+)} + \beta_{(-)} \bar{C}_{(-)} \right). \quad (\text{A8})$$

The conductivity $\bar{\sigma}_f$ is the conductivity of the pore water of the shale. This conductivity is different from the conductivity of the solution in contact with the shale because of the disturbances in the ion concentrations prevailing inside the pore network of the shale. This yields an electrical conductivity model quite different from that developed by *Revil and Glover* [1997].

[37] Encapsulating the gravity force into the pressure field, the Stokes equation can be written as

$$-\nabla p + \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f - \bar{Q}_V \nabla \psi - \bar{Q}_V \nabla \bar{\varphi} = 0, \quad (\text{A9})$$

$$-\nabla \left(p + \int_0^{\bar{\varphi}} \bar{Q}_V d\bar{\varphi}' \right) + \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f - \bar{Q}_V \nabla \psi = 0, \quad (\text{A10})$$

$$-\nabla \bar{p} + \eta_f \nabla^2 \mathbf{v}_f - \bar{Q}_V \nabla \psi = 0, \quad (\text{A11})$$

$$\bar{p} \equiv p + \pi, \quad (\text{A12})$$

where π is the osmotic or swelling pressure and \bar{p} is the effective pressure in the pore network of the shale. The osmotic pressure is given by

$$\pi \equiv \int_0^{\bar{\varphi}} \bar{Q}_V d\bar{\varphi}', \quad (\text{A13})$$

$$\pi = -2k_b T C_f \left[\cosh \left(\frac{e \bar{\varphi}}{k_b T} \right) - 1 \right], \quad (\text{A14})$$

$$\pi = k_b T [2C_f - \bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)}], \quad (\text{A15})$$

where we have used equations (4) and (5) of the main text. Equation (A15) is a form of the so-called van't Hoff equation.

[38] We can volume average the local transport equations using the total averaging operator of a quantity a (a can be a scalar, a vector, or possibly a tensor):

$$A \equiv \langle a \rangle = \frac{1}{V} \int_V \theta(\mathbf{r}) a dV, \quad (\text{A16})$$

$$\theta(\mathbf{r}) \equiv \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in V_p, \\ 0, & \mathbf{r} \in V_g, \end{cases} \quad (\text{A17})$$

where $\theta(\mathbf{r})$ is the characteristic function of the pore region, V is the total volume of the representative elementary volume, which is equal to the sum of the volume of the pore space, V_p , and the volume of the grains, V_g . The macroscopic current density, the macroscopic diffusion flux, and the Darcy velocity are defined by $\mathbf{J} \equiv \langle \mathbf{j} \rangle$, $\mathbf{J}_d \equiv \langle \mathbf{j}_d \rangle$, and $\mathbf{U} \equiv \langle \mathbf{v}_f \rangle$.

[39] Slattery's theorem states

$$\langle \nabla a \rangle = \nabla \langle a \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_w} a \mathbf{n} dS, \quad (\text{A18})$$

where dS is the infinitesimal of the surface volume element and \mathbf{n} is the unit outward normal vector from the region containing nonzero a , that is here from the pore space toward the grains. Taking into account the macroscopic boundary conditions for the various potentials [see *Revil and Leroy*, 2004], equations (A6), (A7), and (A11) can be volume averaged using equations (A16) and (A18) yielding equations (1) and (3) of the main text after algebraic manipulations similar to those employed by *Revil and Leroy* [2004]. The difference between this formulation and the one obtained by *Revil and Leroy* [2004] is that here we let the influence of the Darcy's velocity in the left hand side of the current density and diffusion flux.

Appendix B: Diffusion of the Pressure Wave

[40] Combining the continuity equation for the electrical current density and the constitutive equation for the current density, the electrical potential satisfies

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \psi) = -\nabla \cdot (\rho_f g M \nabla h), \quad (\text{B1})$$

$$x = 0^-, h = h_2, \psi = \psi_2, \quad (\text{B2})$$

$$x = L^+, h = h_2, \psi = \psi_1, \quad (\text{B3})$$

where $M \equiv k \bar{Q}_V / \eta_f$. This yields

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \psi) = -\rho_f g (\nabla M \cdot \nabla h + M \nabla^2 h), \quad (\text{B4})$$

The electrokinetic term is given as a function of x by

$$M(x) = M[H(x) - H(x - L)], \quad (\text{B5})$$

$$\nabla M(x) = M[\delta(x) - \delta(x - L)], \quad (\text{B6})$$

where M is the value that the electrokinetic term takes inside the rock sample, $H(x)$ is the Heaviside function, and $\delta(x)$ is the Kronecker delta function. Integrating twice between the two reservoirs, between $x = 0^-$ and x yields,

$$\psi(L^+, t) - \psi(0^-, t) = C' \left(\int_{0^-}^{L^+} (h(x, t) - h_2) dx + L \int_{0^-}^{L^+} \frac{dh(x, t)}{dx} dx \right), \quad (\text{B7})$$

$$-\delta\psi(t) = 2C'[h(t) - h_2], \quad (\text{B8})$$

$$\delta\psi(t) = C'\delta h(t), \quad (\text{B9})$$

where $C' \equiv C \rho_f g = -M \rho_f g / \sigma$, $\delta\psi(t) = -\psi(L^+, t) + \psi(0^-, t)$, $\delta h(t) \equiv 2(h_2 - h(t))$ and $h(t)$ is defined by equation (28) of the main text. The hydraulic head relaxation inside the core is described by the function $A(x, t)$,

$$A(x, t) \equiv h_2 + (h_1 - h_2) \frac{x}{L} - h(x, t), \quad (\text{B10})$$

which describes how the steady state condition, the two first term on the right-hand side of (B10), is reached by the evolution of the hydraulic head through the core. By construction, we have $A(x, \infty) = 0$. We can average $A(x, t)$ over the length of the sample:

$$A(t) \equiv \langle A(x, t) \rangle, \quad (\text{B11})$$

$$A(t) = h_2 + (h_1 - h_2)/2 - \langle h(x, t) \rangle, \quad (\text{B12})$$

$$A(t) = (h_1 + h_2)/2 - h(t), \quad (\text{B13})$$

where $h(t) \equiv \langle h(x, t) \rangle$. By averaging the expression of the hydraulic head $h(x, t)$ inside the core, we obtain,

$$A(t) = \left\langle \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{h_2 - h_1 \cos(n\pi)}{n} \right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\eta_H^* n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) - \frac{4h_1}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2m+1} \right) \cdot \sin\left(\frac{(2m+1)\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{\eta_H^* (2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right\rangle, \quad (\text{B14})$$

$$A(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2[(-1)^{n+1} - 1]}{n^2 \pi^2} \right) [h_1 \cos(n\pi) - h_2] \exp\left(-\frac{n^2 t}{\tau^*}\right) - \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{8h_1}{(2m+1)^2 \pi^2} \right) \exp\left(-\frac{(2m+1)^2 t}{\tau^*}\right), \quad (\text{B15})$$

where $\tau^* \equiv L^2/(\pi^2 \eta_f^*)$ is the main relaxation time constant. Keeping the leading terms ($n = 1$ and $m = 0$) and rearranging these terms, this expression is well approximated by a simple relaxation equation

$$A \approx \left(\frac{4}{\pi^2}\right)(h_1 - h_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right). \quad (\text{B16})$$

By comparing both expressions of A , equations (B13) and (B16), we obtain,

$$2h(t) \approx (h_1 + h_2) - (h_1 - h_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right). \quad (\text{B17})$$

We built now the average hydraulic head difference defined by $\delta h(t) \equiv 2(h_2 - h(t))$. Therefore by construction and using equation (B17), we have $\delta h_\infty \equiv \delta h(\infty) = h_2 - h_1$, i.e., the difference of hydraulic heads between the two reservoirs R2 and R1 in steady state conditions and $\delta h_0 \equiv \delta h(0) = 0$, i.e., the initial hydraulic head difference between the two reservoirs. Using the definition of $\delta h(t)$ and equation (B17) yields

$$\delta h(t) = \delta h_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right)\right]. \quad (\text{B18})$$

Equation (B18) shows that the average hydraulic head difference through the sample follows a relaxation characterized by the relaxation time τ^* .

Appendix C: Chemico-osmotic Coupling

C1. Normal Osmosis

[41] The gradient of the chemical potential of the salt and the gradient of the osmotic pressure across the sample are given by

$$\nabla \mu_f = k_b T \nabla \ln C_f, \quad (\text{C1})$$

$$\nabla \pi = 2k_b T \nabla C_f, \quad (\text{C2})$$

where the gradients of the potential are evaluated between the two reservoirs. Equation (C2) is a consequence of the van't Hoff equation (equation (A15)), assuming that the gradients of $\bar{C}_{(\pm)}$ can be neglected by comparison with the gradient of the salinity between the two reservoirs. The van't Hoff equation allows determination of the osmotic pressure under the assumption that the salinity is less than 1 mol L⁻¹ for strongly dissociated electrolytes like NaCl or KCl [Fritz, 1986]. Therefore we can write the gradient of the chemical potential of the salt as a function of the gradient of the osmotic pressure:

$$\nabla \mu_f = \nabla \pi / 2C_f. \quad (\text{C3})$$

[42] In the simplest and most clear-cut quantitative treatment of ion transport in membrane, it is customary to consider the situation of normal osmosis. In this situation,

we neglect the streaming potential contribution to the total current density. This yields

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \psi - \frac{1}{e} (\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \mu_f, \quad (\text{C4})$$

$$\nabla \psi|_{\mathbf{J}=0} = \frac{1}{e} (1 - 2T_{(+)}) \nabla \mu_f, \quad (\text{C5})$$

where the Hittorf or transport number $T_{(+)}$ is defined by $T_{(+)} \equiv \sigma_{(+)}/\sigma = 1 - T_{(-)}$ with the property $t_{(+)} \leq T_{(+)} \leq 1$, where $t_{(+)}$ is the microscopic Hittorf number of the cations in the pore water ($t_{(+)} = 0.38$ for Na⁺ in a dissociated NaCl solution). The transport number of a ionic species is defined as the fraction of the electric Ohmic current which is carried by the ionic species. Equation (C5) provides the so-called ‘‘membrane potential’’. This potential can be explained in the following way. As a rule, the argillaceous rock is more permeable to the cations. Therefore the cations tend to diffuse more rapidly across the sample than the anions. This creates an electrical field that enforces the equivalence of the cations and anions fluxes. It follows also that the electrical potential in the dilute reservoir is more positive than in the concentrated reservoir. Consequently, if the reference is placed in the dilute reservoir, a negative electrical potential is measured in the more concentrated reservoir.

[43] The Darcy velocity is given from equations (1) and (3) by

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} \left[(\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \nabla \mu_f + \bar{Q}_r \nabla \psi + \nabla \bar{p} \right], \quad (\text{C6})$$

$$\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)} = 2C_f \sqrt{1 + \Re^2}, \quad (\text{C7})$$

$$\bar{Q}_r = 2eC_f \Re. \quad (\text{C8})$$

Inserting equations (C3), (C5), (C7), and (C8) into equation (C6) and collecting the terms for the hydrostatic fluid pressure and the osmotic pressure yields

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} (\nabla p - \varepsilon \nabla \pi), \quad (\text{C9})$$

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{1 + \Re^2} - \Re(1 - 2T_{(+)}). \quad (\text{C10})$$

So the Darcy velocity is the sum of a hydrostatic term and a chemico-osmotic term. The term ε is the chemico-osmotic efficiency:

$$\varepsilon \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial \pi} \right)_{\mathbf{U}=0}. \quad (\text{C11})$$

If the hydrostatic pressure can be neglected,

$$\mathbf{U} = \frac{k}{\eta_f} \varepsilon \nabla \pi = \frac{2k_b T k}{\eta_f} \varepsilon \nabla C_f. \quad (\text{C12})$$

In this situation, the Darcy's flux is from the dilute to the concentrated solution and is proportional to the osmotic pressure difference between the two reservoirs. This situation corresponds to normal osmosis. However, as shown in section C2, shales are characterized by anomalous osmosis.

C2. Anomalous Osmosis

[44] We include now the convective flux in the macroscopic current density:

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \psi - \frac{1}{e} (\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \mu_f + \bar{Q}_V \mathbf{U}, \quad (\text{C13})$$

$$\nabla \psi|_{\mathbf{J}=0} = \frac{1}{e} (1 - 2T_{(+)}) \nabla \mu_f + \frac{\bar{Q}_V}{\sigma} \mathbf{U}. \quad (\text{C14})$$

The convective flux is responsible for the second term of equation (C14), which corresponds to the streaming potential. From equations (1), (3), (20), and (C9), the Darcy velocity is given by

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} \left[(\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \nabla \mu_f + \bar{Q}_V \nabla \psi + \nabla \bar{p} \right], \quad (\text{C15})$$

$$\mathbf{U} = \frac{k}{\eta_f} \varepsilon \nabla \pi - \frac{k}{\eta_f} \nabla p - \alpha \mathbf{U}. \quad (\text{C16})$$

We see that the chemico-osmotic efficiency is still defined by $\varepsilon \equiv (\partial p / \partial \pi)_{\mathbf{U}=0}$. Neglecting the hydrostatic pressure, the Darcy velocity is given by

$$\mathbf{U} = \frac{k}{\eta_f} \varepsilon^* \nabla \pi, \quad (\text{C17})$$

$$\varepsilon^* \equiv \frac{\varepsilon}{1 + \alpha}, \quad (\text{C18})$$

where ε^* is an effective or apparent chemico-osmotic efficiency for the shale. As the streaming potential coupling coefficient C is negative and $\bar{Q}_V \geq 0$, there is a decrease of the osmotic flow giving the so-called anomalous negative osmosis ($0 \leq \varepsilon^* \leq \varepsilon \leq 1$). From equation (C18), the effective chemico-osmotic efficiency is given by

$$\varepsilon^* = \frac{1 - \sqrt{1 + \mathfrak{R}^2} - \mathfrak{R}(1 - 2T_{(+)})}{1 + \alpha}. \quad (\text{C19})$$

The electrical field is given by

$$\nabla \psi|_{\mathbf{J}=0} = \frac{1}{e} (1 - 2T_{(+)}) \nabla \mu_f - C \varepsilon^* \nabla \pi, \quad (\text{C20})$$

$$\nabla \psi|_{\mathbf{J}=0} = \frac{k_b T}{e} [1 - 2(T_{(+)} + eC \varepsilon^* C_f)] \nabla \ln C_f, \quad (\text{C21})$$

$$\nabla \psi|_{\mathbf{J}=0} = \frac{k_b T}{e} (1 - 2T_{(+)}^*) \nabla \ln C_f, \quad (\text{C22})$$

$$T_{(+)}^* = T_{(+)} + eC \varepsilon^* C_f, \quad (\text{C23})$$

where $T_{(+)}^* \leq T_{(+)}$ appears as an effective or apparent Hittorf number that accounts for the chemico-osmotic efficiency. Assuming no hydrostatic pressure difference between the two reservoirs, the flux of the salt is given by

$$\mathbf{J}_d = -\frac{\sigma}{2e^2} \nabla \mu_f - \frac{1}{2e} (\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \psi + \frac{1}{2} (\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \mathbf{U}, \quad (\text{C24})$$

$$\mathbf{J}_d = -D_{\text{eff}} \nabla C_f + \frac{kC_f \varepsilon (1 - \varepsilon)}{\eta_f (1 + \alpha)} \nabla \pi, \quad (\text{C25})$$

$$\mathbf{J}_d = -\left(D_{\text{eff}} - \frac{2k_b T k C_f \varepsilon (1 - \varepsilon)}{\eta_f (1 + \alpha)} \right) \nabla C_f, \quad (\text{C26})$$

$$\mathbf{J}_d = -D^* \nabla C_f, \quad (\text{C27})$$

where the diffusion coefficients entering the previous equations are given by

$$D_{\text{eff}} \equiv \frac{2k_b T}{e^2 C_f} \left(\frac{\sigma_{(+)} \sigma_{(-)}}{\sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}} \right), \quad (\text{C28})$$

$$D^* = D_{\text{eff}} - \frac{2k_b T k^* C_f \varepsilon (1 - \varepsilon)}{\eta_f}, \quad (\text{C29})$$

where we have used the fact that $k^* = k/(1 + \alpha)$. The diffusion coefficient D_{eff} is an interdiffusion coefficient for the salt while D^* is an apparent or effective diffusion coefficient that accounts also for the chemico-osmotic effect. The function $\varepsilon(1 - \varepsilon)$ reaches a maximum value for $\varepsilon = 1/2$. At this value and taking $k^* = 5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ (see section 6) and $C_f = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, the second term of equation (C29) is equal to $6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, which is much smaller than the typical value of the diffusivity usually in the range $10^{-10} - 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (see Figure 14). Consequently, the osmotic correction term is very small and can be neglected. This is in agreement with the conclusions obtained by *Malusis and Shackelford* [2002b] based on experimental data. Therefore the diffusion flux can be written in the form of an equivalent Fick's law with $D^* = D_{\text{eff}}$.

[45] **Acknowledgments.** This work is supported by the French National Research Council (CNRS), the GDR-FORPRO (Research action GDR FORPRO contribution FORPRO-2004/13A), and the French National Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA). Bruno Hamelin and Joël Lancelot are strongly thanked for their supports at CEREGE and through the GDR FORPRO, respectively. The grant of P. Leroy is supported by ANDRA. Daniel Coelho and Scott Altmann (ANDRA) are thanked for their financial supports and scientific advices. The CNRS is thanked for a grant given to K. Titov during his stay at CEREGE. We thank Pierre Henry and Maria Zamora for fruitful discussions and the Associate Editor, David Mainprice, Andreas Kronenberg, and two anonymous referees for their careful review of this manuscript.

References

Barthès, V., C. Brouard, P. Berne, B. Duding, T. Melkior, D. Rudloff, D. Thoby, and S. Yahiaoui (2000), Couplage chimie-diffusion dans les argilites de l'Est, *Rep. D-RP-3CEA-00-002*, Comm. à l'Energie At., Paris.

- Bemer, E., P. Longuemare, and O. Vincké (2004), Poroelastic parameters of Meuse/Haute Marne argillites: Effect of loading and saturation states, *Appl. Clay Sci.*, **26**, 359–366.
- Chatterji, S. (2003), Ionic diffusion through thick matrices of charged particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **269**, 186–191.
- Crank, J. (1975), *The Mathematics of Diffusion*, 414 pp., Oxford Univ. Press, New York.
- Escoffier, S., F. Homand, and A. Giraud (2000), Perméabilité et coefficient de Biot des argillites de MHM, in *Recherches pour le Stockage des Déchets Radioactifs à Haute Activité et à Vie Longue, Bilan des Etudes et Travaux 2000*, pp. 206–216, National Radioactive Waste Management Agency, Châtenay-Malabry, France.
- Fritz, S. J. (1986), Ideality of clay membranes in osmotic processes: A review, *Clays Clay Miner.*, **34**(2), 214–223.
- Gajo, A., and B. Loret (2004), Transient analysis of ionic replacements in elastic-plastic expansive clays, *Int. J. Solids Struct.*, **41**, 7493–7531.
- Gasc-Barbier, M., S. Chanchole, and P. Bérést (2004), Creep behavior of Bure clayey rock, *Appl. Clay Sci.*, **26**, 449–458.
- Gonçalves, J., S. Violette, and J. Wending (2004), Analytical and numerical solutions for alternative overpressuring processes: Application to the Callovo-Oxfordian sedimentary sequence in the Paris basin, France, *J. Geophys. Res.*, **109**, B02110, doi:10.1029/2002JB002278.
- Kocherginskaya, N. M., and J. W. Stucki (2001), Supported clay membrane: A new way to characterize water and ion transport in clays, *Adv. Environ. Res.*, **5**, 197–201.
- Lake, C. B., and R. K. Rowe (2000), Diffusion of sodium and chloride through geosynthetic clay liners, *Geotextiles Geomembranes*, **18**, 103–131.
- Loret, B., T. Hueckel, and A. Gajo (2002), Chemo-mechanical coupling in saturated porous media: Elastic-plastic behaviour of homoionic expansive clays, *Int. J. Solids Struct.*, **39**, 2773–2806.
- Malusis, M. A., and C. D. Shackelford (2002a), Chemico-osmotic efficiency of a geosynthetic clay liner, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, **128**(3), 97–106.
- Malusis, M. A., and C. D. Shackelford (2002b), Coupling effects during steady-state solute diffusion through a semipermeable clay membrane, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1312–1319.
- Malusis, M. A., C. D. Shackelford, and H. W. Olsen (2003), Flow and transport through clay membrane barriers, *Eng. Geol.*, **70**, 235–248.
- Mammar, N., M. Rosanne, B. Prunet-Foch, J.-F. Thovert, E. Tevissen, and P. M. Adler (2001), Transport properties of compact clays. I. Conductivity and permeability, *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 498–508.
- Olsen, H. W. (1969), Simultaneous fluxes of liquid and charge in saturated kaolinite, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **33**, 338–344.
- Olsen, H. W. (1972), Liquid movement through kaolinite under hydraulic, electric, and osmotic gradients, *AAPG Bull.*, **56**(10), 2022–2028.
- Palciauskas, V. V., and P. A. Domenico (1989), Fluid pressures in deforming porous rocks, *Water Resour. Res.*, **25**, 203–213.
- Pengra, D. B., S. X. Li, and P.-Z. Wong (1999), Determination of rock properties by low-frequency AC electrokinetics, *J. Geophys. Res.*, **104**, 29485–29508.
- Revil, A. (1999), Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media: A unified model, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 503–522.
- Revil, A., and P. W. J. Glover (1997), Theory of ionic surface electrical conduction in porous media, *Phys. Rev. B*, **55**(3), 1757–1773.
- Revil, A., and P. Leroy (2004), Governing equations for ionic transport in porous shales, *J. Geophys. Res.*, **109**, B03208, doi:10.1029/2003JB002755.
- Revil, A., M. Darot, and P. A. Pezard (1996), Influence of the electrical diffuse layer and microgeometry on the effective ionic diffusion coefficient in porous media, *Geophys. Res. Lett.*, **23**(15), 1989–1992.
- Revil, A., H. Schwaeger, L. M. Cathles, and P. Manhardt (1999), Streaming potential in porous media: 2. Theory and application to geothermal systems, *J. Geophys. Res.*, **104**, 20,033–20,048.
- Rizzo, E., B. Suski, A. Revil, S. Straface, and S. Troisi (2004), Self-potential signals associated with pumping test experiments, *J. Geophys. Res.*, **109**, B10203, doi:10.1029/2004JB003049.
- Rosanne, M., N. Mammar, N. Koudina, B. Prunet-Foch, J.-F. Thovert, E. Tevissen, and P. M. Adler (2003), Transport properties of compact clays. II. Diffusion, *J. Colloid Interface Sci.*, **260**, 195–203.
- Snyder, K. A., and J. Marchand (2001), Effects of speciation on the apparent diffusion coefficient in nonreactive porous systems, *Cement Concrete Res.*, **31**, 1837–1845.
- Song, I., S. C. Elphick, I. G. Main, B. T. Ngwenya, N. W. Odling, and N. F. Smyth (2004), One-dimensional fluid diffusion: Theoretical analysis and application to the determination of fluid permeability and specific storage of a cored rock sample, *J. Geophys. Res.*, **109**, B05207, doi:10.1029/2003JB002395.
- Wersin, P., L. R. Van Loon, J. M. Soler, A. Yllera, J. Eikenberg, T. Gimmi, P. Hernan, and J.-Y. Boisson (2004), Long-term diffusion experiment at Mont-Terri: First results from field and laboratory data, *Appl. Clay Sci.*, **26**, 123–135.

P. Leroy, A. Revil, and K. Titov, CNRS, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille 3, CEREGE, Equipe Hydrogéophysique et Milieux Poreux, F-13545 Aix-en-Provence, France. (revil@cerege.fr)

5.4.2 Conclusions et perspectives

Les équations constitutives de Revil et Leroy (2004) sont modifiées afin de séparer les termes de transport convectifs et non convectifs. Elles sont associées avec les équations de conservation de la masse de l'eau porale et de la salinité dans le cas de la théorie de la poroélasticité, et permettent d'établir une équation de diffusion pour la pression et pour la salinité. La variation de la hauteur piézométrique moyenne ainsi que celle de la salinité moyenne de l'échantillon, tirées indépendamment des deux équations de diffusion, suivent deux lois de relaxation exponentielles vérifiées par les données expérimentales. La hauteur piézométrique correspond à la hauteur d'eau dans l'échantillon par rapport à un plan de référence, la base des réservoirs dans nos expériences. Les mesures du champ électrique généré par les perturbations permettent d'estimer un temps de relaxation pour chaque type de diffusivité. Au delà du temps correspondant au temps de relaxation, l'échantillon argileux est en régime permanent (état stationnaire). Les diffusivités hydrauliques et ioniques sont déterminées en connaissant la longueur de l'échantillon cylindrique et le temps de relaxation mesuré.

Les prédictions du modèle concernant le nombre de Hittorf macroscopique du cation, le coefficient de couplage électrocinétique, et le coefficient de diffusion effectif du sel, sont en accord avec les données expérimentales, sur toute la gamme de salinité explorée, de valeur moyenne comprise entre 10^{-2} et $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. La salinité moyenne correspond à la moyenne géométrique de la salinité des deux réservoirs. Les valeurs du coefficient de diffusion effectif du sel déterminées expérimentalement (comprises entre 5×10^{-11} et $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature, et augmentent en fonction de la salinité de l'eau porale. Le coefficient de couplage électrocinétique, dont la valeur déduite des expériences d'électrofiltration est située entre -6 et -1 mV m^{-1} , possède une amplitude qui décroît en fonction de la salinité moyenne du milieu. La remarque est la même à propos du nombre de Hittorf macroscopique du cation dont la valeur passe de 1 à 0,38. Cette dernière valeur correspond au nombre de Hittorf microscopique du cation dans un électrolyte, et signifie que les argilites ne se comportent plus comme des membranes semi-perméables. Pour une salinité moyenne aux alentours de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, les argilites perdent une grande partie de leurs propriétés membranaires. Les diffusivités hydrauliques sont nettement supérieures aux diffusivités ioniques et sont comprises entre 10^{-6} et $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Nous souhaitons, à l'avenir, visualiser en 2 ou 3 dimensions un front de salinité ou un front de pression en plaçant un réseau d'électrodes en or ou argent sur des échantillons cylindriques de plus grande taille. Le modèle de transport devra intégrer l'anisotropie de la perméabilité et des coefficients de diffusion effectifs. La réponse électrique associée aux perturbations sera inversée grâce aux algorithmes de microtomographie électrique utilisés dans le domaine médical (Penny et al., 2005). L'utilisation des signaux électriques et du modèle de transport pour caractériser les propriétés de transport du milieu peut aussi être envisagée à l'échelle de la couche du Callovo-Oxfordien, en calant les profils de concentration et les pressions mesurées in situ.

Chapitre 6

Etude de la diffusion dans une bentonite

6.1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons présenté les modèles de diffusion basés sur la première et la seconde loi de Fick, ainsi que les modèles d'électrodifusion basés sur la thermodynamique linéaire irréversible. Nous avons montré que les modèles de diffusion qui ne tiennent pas compte explicitement des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution sont inadéquats pour caractériser les phénomènes de transport couplés intervenant lors de la diffusion d'une espèce ionique dans un milieu poreux argileux. La diffusion du sel à travers un milieu poreux chargé et saturé, dans les conditions isothermes, est directement influencée par le potentiel de membrane. Ce champ électrique macroscopique est cependant négligeable lorsque le gradient de salinité est très faible par rapport à la force ionique du milieu. Dans ce chapitre, nous présentons un modèle de diffusion ionique dans les bentonites. Nous étudions deux cas bien particuliers. Le premier concerne la diffusion d'un sel (KCl) dans un champ de concentration et le second traite de la diffusion de traceurs ioniques suivant différents états de compaction du milieu poreux.

6.2 La diffusion du sel

Un gradient de salinité, à travers un milieu argileux poreux et saturé, est à l'origine de plusieurs phénomènes de couplage dont l'osmose et le potentiel de membrane. Lorsqu'un gradient de concentration en sel (NaCl ou KCl) est appliqué aux bornes d'un milieu poreux argileux, il existe un flux osmotique de sens opposé au flux diffusif car le réservoir contenant le plus de sel possède moins de molécules d'eau que celui contenant le moins de sel. Il y a ainsi dans le milieu une différence de pression osmotique π (en Pa) générant une différence de pression hydrostatique p entre les deux réservoirs, et dépendant du coefficient de chimio-osmose ε , appelé aussi coefficient de couplage d'efficacité osmotique, défini par :

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial p}{\partial \pi} \right)_{U=0}. \quad (6.1)$$

Le coefficient de chimio-osmose ε est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour une membrane semi-perméable "idéale", c'est-à-dire qui bloque le soluté, mais pas le solvant. Le coefficient de chimio-osmose ε est nul pour une membrane ne bloquant pas le soluté.

Le potentiel chimique $\mu_{w1,2}$ de l'eau dans le premier et le second réservoir, en considérant un électrolyte dilué (force ionique inférieure à 1 mol L⁻¹; Fritz, 1986) est défini par :

$$\mu_{w1,2} = \mu_{w1,2}^R + \Omega_w p_{1,2} + k_b T \ln C_{w1,2}, \quad (6.2)$$

où $C_{w1,2}$ (en mol L⁻¹) est la concentration des molécules d'eau dans les électrolytes des deux réservoirs, $\mu_{w1,2}^R$ le potentiel chimique de l'eau à l'état de référence, et Ω_w le volume moléculaire de l'eau. La pression hydrostatique $p_{1,2}$ dans les deux réservoirs est définie par $p_{1,2} = \rho_f g z_{1,2}$, avec $z_{1,2}$ la hauteur piézométrique des deux réservoirs. La conservation de la masse dans l'électrolyte des deux réservoirs stipule :

$$\Omega_w C_{w1,2} + \Omega_{(+)} C_{(+),1,2} + \Omega_{(-)} C_{(-),1,2} = 1, \quad (6.3)$$

Les paramètres $\Omega_{(+),1,2}$ et $\Omega_{(-),1,2}$ représentent respectivement le volume moléculaire des cations et anions des deux réservoirs. A l'état stationnaire, les potentiels chimiques de l'eau dans les deux réservoirs sont égaux, et donc, d'après l'équation (6.2) :

$$\mu_{w1} = \mu_{w2}, \quad (6.4)$$

$$\mu_{w1}^R + \Omega_w p_1 + k_b T \ln C_{w1} = \mu_{w2}^R + \Omega_w p_2 + k_b T \ln C_{w2}, \quad (6.5)$$

$$p_2 - p_1 = \Delta \pi = \frac{k_b T}{\Omega_w} \ln \left(\frac{C_{w1}}{C_{w2}} \right). \quad (6.6)$$

Nous retrouvons la loi de Van't Hoff (Katchalsky et Curran, 1965), permettant de déterminer la différence de pression osmotique entre les deux réservoirs. Cette loi est exprimée ici dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, de solutions diluées (salinité inférieure à 1 mol L⁻¹; Fritz, 1986), et d'une membrane semi-perméable "idéale" (Fig. 6.1).

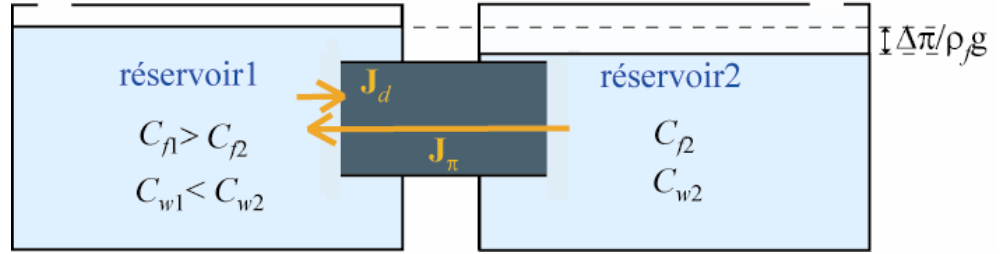


Fig. 6.1 – Différence de pression osmotique π engendrant un flux osmotique J_π de sens opposé au flux diffusif J_d à cause de la différence de concentration en molécules d'eau entre les deux réservoirs. Cas d'une membrane semi-perméable "idéale".

Les concentrations en molécules d'eau dans les deux réservoirs sont calculées d'après l'équation (6.3) :

$$C_{w1,2} = \frac{1 - \Omega_{(+)} C_{(+),1,2} - \Omega_{(-)} C_{(-),1,2}}{\Omega_w}. \quad (6.7)$$

Les concentrations en cations dans les deux réservoirs $C_{(+),1,2}$ sont égales aux concentrations en anions $C_{(-),1,2}$, et à la salinité $C_{f1,2}$, dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique. En incluant l'équation (6.7) dans l'équation (6.6), et en considérant le volume molaire des molécules d'eau égal au volume molaire des cations et anions, nous trouvons l'expression suivante pour la différence de pression osmotique :

$$\Delta \pi = p_2 - p_1 = 2k_b T (C_{f2} - C_{f1}), \quad (6.8)$$

$$\Delta \pi = 2k_b T \Delta C_f, \quad (6.9)$$

$$\nabla \pi = 2k_b T \nabla C_f. \quad (6.10)$$

L'argilite du Callovo-Oxfordien n'est pas une membrane semi-perméable "idéale" car les solutés diffusent sous l'action du gradient de salinité. A l'état stationnaire, le flux du fluide \mathbf{U} est égal à zéro, et $\nabla p = \varepsilon \nabla \pi$. A l'aide du modèle de transport établi par Revil et Leroy (2004), nous pouvons déterminer analytiquement le coefficient de chimio-osmose ε . Nous considérons maintenant un milieu poreux argileux mono-dimensionnel dans les conditions isothermes. Le flux du fluide \mathbf{U} (en m s^{-1}) dû à un gradient de salinité C_f à l'extérieur du milieu poreux argileux dépend linéairement du gradient de potentiel chimique du sel $\partial \mu_f / \partial x$, du gradient de potentiel électrique $\partial \psi / \partial x$, et du gradient de pression fluide effective $\partial \bar{p} / \partial x$:

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} \left[(\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \frac{\partial \mu_f}{\partial x} + \bar{Q}_V \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} \right] \hat{\mathbf{x}}, \quad (6.11)$$

avec \bar{p} la pression hydrostatique effective définie par :

$$\bar{p} = p + \pi. \quad (6.12)$$

Le gradient de potentiel chimique du sel est déterminé par les équations (2.32) et (6.10) :

$$\frac{\partial \mu_f}{\partial x} = \frac{1}{2C_f} \frac{\partial \pi}{\partial x}. \quad (6.13)$$

Les concentrations des ions dans le milieu poreux argileux $\bar{C}_{(\pm)}$ sont calculées par les équations (2.53) et (2.54) :

$$\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)} = 2\sqrt{C_f^2 + \frac{\bar{Q}_V^2}{4e^2}}, \quad (6.14)$$

$$\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)} = 2C_f \sqrt{1 + R^2}, \quad (6.15)$$

$$R = \frac{\bar{Q}_V}{2eC_f}. \quad (6.16)$$

L'équation (5.12) caractérisant le gradient de potentiel électrique $\partial \psi / \partial x$ peut être exprimée en fonction du gradient de potentiel chimique $\partial \mu_f / \partial x$ d'après l'équation (2.32) :

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}|_{J=0} = \frac{1}{e} (T_{(-)} - T_{(+)}) \frac{\partial \mu_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\bar{Q}_v}{\sigma} \mathbf{U}. \quad (6.17)$$

Comme $T_{(+)} + T_{(-)} = 1$, la relation (6.17) devient :

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}|_{J=0} = \frac{1}{e} (1 - 2T_{(+)}) \frac{\partial \mu_f}{\partial x} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\bar{Q}_v}{\sigma} \mathbf{U}. \quad (6.18)$$

En incluant dans l'équation (6.11) l'expression de la pression effective d'après l'équation (6.12), du gradient de potentiel électrique grâce à l'équation (6.18), du gradient de potentiel chimique du sel grâce à l'équation (6.13), et des concentrations ioniques dans le milieu argileux par l'équation (6.15), nous obtenons :

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f(1 + \alpha)} \left[\frac{\partial p}{\partial x} - \varepsilon \frac{\partial \pi}{\partial x} \right] \hat{\mathbf{x}}, \quad (6.19)$$

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{1 + R^2} - R(1 - 2T_{(+)}). \quad (6.20)$$

La paramètre α est défini à l'équation (5.17). Pour une valeur de salinité C_f très faible (inférieure ou égale à 10^{-3} mol L⁻¹), la valeur du paramètre R est très supérieure à 1, le nombre de Hittorf macroscopique du cation $T_{(+)}$ tend vers 1, et le coefficient de chimio-osmose ε tend vers 1 d'après les équations (6.16) et (6.20). Par contre, lorsque la salinité du réservoir fictif est très élevée (supérieure à 10^{-1} mol L⁻¹), la valeur du paramètre R est très faible devant 1, le nombre de Hittorf macroscopique tend vers 0,38 (la valeur du nombre de Hittorf microscopique de Na⁺ dans une solution NaCl; Revil, 1999a), et le coefficient de chimio-osmose tend vers 0.

Peu de chercheurs ont déterminé expérimentalement la variation du coefficient de chimio-osmose en fonction de la salinité pour une bentonite. Citons, à titre d'exemple, les travaux de Keijzer et Loch (2001), Malusis et Shackelford (2002a) et Heister et al. (2005). Malusis et Shackelford (2002a), lors des expériences de diffusion du sel dans des bentonites sodiques, ont mesuré à l'état stationnaire la différence de pression hydrostatique due au gradient de salinité. Ils ont calculé ensuite le rapport entre la différence de pression hydrostatique mesurée et la différence de pression osmotique déduite de l'équation de Van't Hoff (équation (6.10)) pour une membrane semi-perméable "idéale", afin de déterminer le coefficient de chimio-osmose ε . Malusis et Shackelford (2002a) ont observé une baisse significative du coefficient de chimio-osmose ε , de 0,63 à 0,14, et une augmentation du

coefficient de diffusion effectif du sel, de $7,05 \times 10^{-11}$ à $2,34 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ lorsque la salinité moyenne dans le milieu poreux argileux augmente de 2×10^{-3} à $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Ces auteurs ont remarqué de plus que la bentonite perd ses propriétés membranaires (valeur nulle du coefficient de chimio-osmose) à partir d'une salinité proche de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Malusis et Shackelford (2002a) considèrent que le coefficient de diffusion effectif du sel est le produit de son coefficient d'autodiffusion dans l'eau libre et d'une tortuosité apparente τ_a ($0 \leq \tau_a \leq 1$). La tortuosité apparente τ_a calculée ainsi augmente en fonction de la salinité moyenne du milieu. D'après ces auteurs, la tortuosité apparente τ_a dépend du produit de la tortuosité de la matrice solide τ_m et d'une tortuosité "restrictive" τ_r ($0 \leq \tau_r \leq 1$) due à la présence de la double couche électrique. La tortuosité "restrictive" ainsi calculée s'élève en fonction de la salinité moyenne du milieu. Malusis et Shackelford (2002a) ont donc utilisé une approche empirique, en ne considérant pas l'influence du potentiel de membrane sur la diffusion du sel, pour expliquer la baisse du coefficient de diffusion effectif du sel en fonction de la salinité. Le modèle de transport utilisé par Malusis et Shackelford (2002a) est purement phénoménologique, et ne tient pas compte explicitement de l'influence de la double (ou triple) couche électrique sur les propriétés de transport d'un milieu poreux argileux.

6.3 La diffusion de traceurs ioniques

La diffusion d'un traceur ionique dans un milieu poreux argileux et saturé ne génère pas de phénomènes de couplage car il n'y a pas de saut significatif de la force ionique à l'intérieur du milieu. Le coefficient de diffusion effectif d'un ion i dans un milieu poreux non chargé est défini par le rapport entre son coefficient d'autodiffusion dans un électrolyte à dilution infinie et le facteur de formation électrique selon les équations (2.16) et (2.18). Le coefficient de diffusion effectif d'un traceur cationique dans un milieu poreux argileux est plus grand que son coefficient de diffusion effectif dans un milieu poreux non chargé (Pocachard et al., 2000; Brouard et al., 2004). Certains auteurs (Conca et Wright, 1990; Kim et al., 1993; Muurinen, 1994) attribuent ces observations à un coefficient de diffusion de surface relié au coefficient de partage et dû à la migration des cations dans la couche diffuse. Ce coefficient de diffusion de surface a été décrit dans l'équation (2.20).

L'excès de charges en surface négatif des smectites impose un excès de cations adsorbés dans la couche diffuse par rapport à leur concentration dans l'électrolyte libre, et un

déficit des anions dans la couche diffuse. L'introduction d'un traceur cationique monovalent (par exemple, le sodium Na^+ sous la forme ^{22}Na) dans la couche diffuse augmente sa diffusivité par rapport à l'électrolyte libre car le nombre de chocs entre le traceur et les contre-ions au cours de sa migration est plus important. Par contre l'introduction d'un traceur anionique monovalent (par exemple, le chlore Cl^- sous la forme ^{36}Cl) dans la couche diffuse baisse sa diffusivité par rapport à l'électrolyte libre à cause des répulsions électrostatiques dues aux parois chargées.

La porosité accessible aux ions et intervenant au niveau du facteur de formation électrique F ne correspond pas à la porosité totale de l'échantillon argileux. Il existe en effet des molécules d'eau adsorbées à la surface des minéraux argileux par des liaisons hydrogènes avec les sites de surface. La couche d'eau liée a une épaisseur équivalente à deux fois le diamètre d'une molécule d'eau (Henry et al., 1999) et est répartie sur l'ensemble de la surface pore/minéral. La porosité associée à ces molécules d'eau est une porosité liée où les ions ne peuvent circuler. Les smectites présentent de très grandes surfaces spécifiques (entre environ 400 et 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$; Revil et al., 1998a). Il faut cependant remarquer que plus de 90 % de la surface pore/minéral d'une smectite est répartie sur les surfaces basales et interfoliaires des minéraux argileux (Bourg et al., 2003). Nous pouvons calculer la porosité effective ϕ_{eff} en fonction de la porosité totale de l'échantillon ϕ :

$$\phi_{\text{eff}} = (1 - f)\phi, \quad (6.21)$$

$$f = \frac{S}{V_p} d = \rho_g S_{sp} \frac{1 - \phi}{\phi} d. \quad (6.22)$$

avec S (m^2) la surface de l'interface pore/solution, V_p (m^3) le volume des pores, d (m) le diamètre de deux molécules d'eau (d vaut environ $5,64 \times 10^{-10}$ m), ρ_g la masse volumique des grains, et S_{sp} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) la surface spécifique de la smectite. La porosité totale ϕ est supposée être entièrement connectée à cause de la forte proportion de smectites dans le bentonite. La fraction de la porosité liée f est très sensible à la porosité totale et à la surface spécifique de l'échantillon. Prenons pour exemple une bentonite sodique très compactée de porosité totale égale 0,32 (masse volumique sèche de 1800 kg m^{-3}), de masse volumique des grains de 2650 kg m^{-3} , et possédant une surface spécifique totale de 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Nous considérons que les ions ne diffusent pas dans l'espace interfoliaire. Nous prenons une surface spécifique équivalente à 10 % de la surface spécifique totale. D'après les équations (6.21) et (6.22), la

porosité effective correspond à environ 25 % de la porosité totale. Pour le même échantillon, mais possédant une porosité totale de 55 % (masse volumique sèche de 1200 kg m^{-3}), la porosité effective représente environ 10 % de la porosité totale.

Le coefficient de diffusion effectif des anions, comme le chlore et l'iode, baisse en fonction de la compaction (Muurinen et al., 1989; Molera et al., 2003), car le facteur de formation électrique rendant compte de la topologie du milieu poreux augmente et car la couche diffuse occupe une plus grande place dans l'espace poral connecté. Pour les cations, une augmentation de la compaction induit aussi un facteur de formation électrique plus grand. Cependant l'excès de charges négatif contenu dans la couche diffuse par unité de volume poral \bar{Q}_V est plus grand, et favorise un plus grand excès de contre-ions, donc une plus grande diffusivité des cations dans les pores. L'effet de l'élévation du facteur de formation électrique sur le coefficient de diffusion effectif des cations est ainsi limité. Les mesures de Melkior et al. (2004) concernant plus particulièrement la diffusivité des cations dans des bentonites et dans des argilites, montrent un coefficient de diffusion effectif des cations, comme Cs^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ qui diminue en fonction de la compaction du milieu. Ces mesures ont été effectuées en régime permanent et présentent ainsi moins d'incertitudes que celles réalisées en régime transitoire. Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs des cations présentés ci-dessus sont montrées dans le Tableau 6.1 :

	Coefficient de diffusion effectif ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	
	$\rho_d = 1700 \text{ kg m}^{-3}$	$\rho_d = 2000 \text{ kg m}^{-3}$
K^+	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-10}$
^{45}Ca	6×10^{-10}	3×10^{-10}
Cs	$2,7 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-10}$
^{22}Na	2×10^{-10}	1×10^{-10}

Tableau 6.1 – Coefficient de diffusion effectif de traceurs cationiques suivant deux niveaux de compaction dans la bentonite MX-80 (d'après Melkior et al., 2004). La force ionique est approximativement égale à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

La force ionique influence la migration des traceurs ioniques à cause des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution. L'épaisseur de la couche diffuse diminue lorsque la force ionique augmente dans le milieu, et le volume de l'électrolyte libre augmente par rapport au volume total des pores. Cela signifie que le coefficient de diffusion effectif des

cations baisse avec la force ionique et tend vers le coefficient de diffusion effectif des cations dans un milieu poreux non chargé. Ces remarques ont été vérifiées expérimentalement par la détermination du coefficient de diffusion effectif du césium dans la bentonite MX-80 de Eriksen et Jacobsson (1984) et Muurinen (1994). Ces auteurs ont utilisé l'équation (2.20) et les mesures du coefficient de partage en batch K_{dCs^+} pour décrire le coefficient de diffusion effectif du césium D_{eCs^+} . Nous rappelons ici cette équation :

$$D_{eCs^+} = \phi D_{pCs^+} + \rho_d K_{dCs^+} D_{sCs^+}, \quad (6.23)$$

où ρ_d est la masse volumique sèche du matériau et D_{pCs^+} est le coefficient de diffusion de pores du césium. Pour une force ionique élevée, le coefficient de partage est négligeable, et le coefficient de diffusion effectif du césium dans la bentonite est équivalent à son coefficient de diffusion effectif dans un milieu non chargé. Muurinen (1994) a déterminé en batch pour une force ionique de 0,15 mol L⁻¹ une valeur de K_{dCs^+} égale à environ 2×10^{-2} m³ kg⁻¹ pour une masse volumique sèche de 1800 kg m⁻³. Eriksen et al. (1999) ont calculé, d'après la détermination du coefficient de diffusion apparent du césium et de son coefficient de partage, les valeurs du coefficient de diffusion de pores et du coefficient de diffusion de surface égales respectivement à 8×10^{-10} m² s⁻¹ et 6×10^{-13} m² s⁻¹. La porosité connectée est déduite de la masse volumique sèche :

$$\phi = 1 - \rho_d / \rho_g, \quad (6.24)$$

avec ρ_g la masse volumique des grains de valeur 2650 kg m⁻³. La porosité connectée calculée par l'équation (6.24) vaut environ 0,32. Suivant les équations (6.21) et (6.22), la porosité effective pour le césium est d'environ 0,24. D'après les valeurs mentionnées ci-dessus, pour une force ionique de 0,15 mol L⁻¹, le premier terme de l'équation (6.23) vaut environ $1,92 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹, et le second $2,16 \times 10^{-11}$ m² s⁻¹. Le coefficient de diffusion de pores du césium multiplié par la porosité effective est équivalent à son coefficient de diffusion effectif pour une force ionique supérieure ou égale à 0,15 mol L⁻¹.

Par contre, le coefficient de diffusion effectif des anions augmente vers la valeur du coefficient de diffusion effectif d'un milieu non chargé lorsque la force ionique du milieu s'élève. Molera et al. (2003) ont calculé le coefficient de diffusion effectif du chlore dans la bentonite MX-80 à partir de la détermination de son coefficient de diffusion apparent. Les

valeurs qu'ils ont obtenu sont discutables car elles sont basées sur des valeurs du coefficient de partage positives, considérant ainsi que le chlore est adsorbé à la surface des minéraux argileux. Nous allons néanmoins utiliser les valeurs du coefficient de diffusion effectif du chlore qu'ils ont calculé suivant plusieurs masses volumiques sèches de la bentonite : 400, 800, 1200 et 1800 kg m⁻³. Les valeurs du coefficient de diffusion effectif du chlore sont représentées en fonction de la masse volumique sèche de la bentonite MX-80 suivant deux forces ioniques I différentes : 0,1 et 0,01 mol L⁻¹ (Fig. 6.2). A l'aide des équations (2.16) et (2.18), nous déterminons le coefficient de diffusion effectif du chlore pour un milieu poreux non chargé. Nous calculons le coefficient de diffusion du chlore dans l'eau libre d'après l'équation (2.19) (équation de Nernst-Einstein). En utilisant les valeurs du facteur de cimentation m calculées dans le chapitre 2 pour une bentonite sodique, nous déterminons la valeur du facteur de formation électrique F suivant la loi d'Archie pour la porosité effective ($F = \phi_{eff}^{-m}$). Le coefficient de diffusion effectif du chlore D_{eCl^-} tend vers la valeur de son coefficient de diffusion effectif pour un milieu non chargé lorsque la force ionique augmente (Fig. 6.2). Molera et al. (2003) attribuèrent l'élévation du coefficient de diffusion effectif du chlore 36 à une augmentation de la porosité accessible aux anions avec la force ionique du milieu. D'après notre modèle de triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004), la porosité accessible aux anions n'évolue pas en fonction de la force ionique. Par contre, l'influence de la couche diffuse sur la migration des anions baisse en fonction de la force ionique.

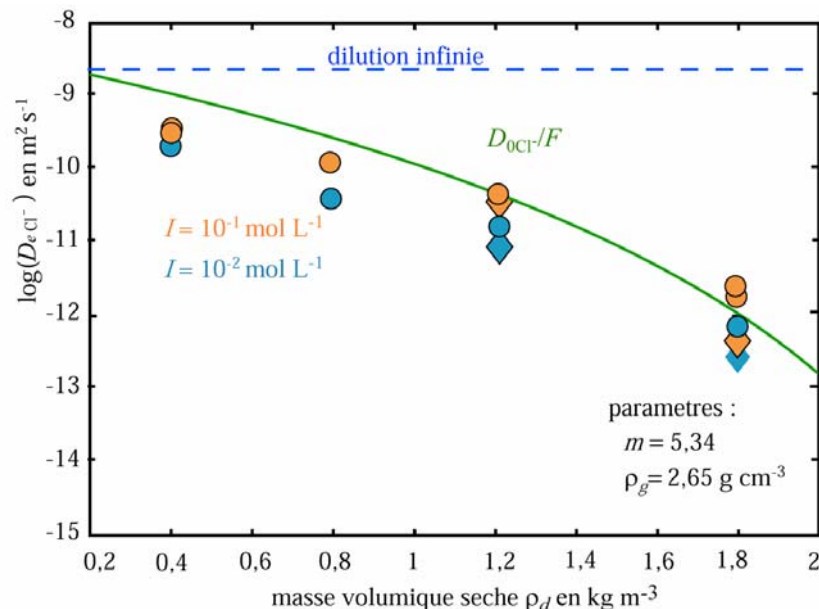


Fig. 6.2 – Coefficient de diffusion effectif du chlore 36 en fonction de la masse volumique sèche pour deux forces ioniques (bentonite MX-80). Données expérimentales de Muurinen et al. (1989) (losange) et de Morela et al. (2003) (cercle plein). Courbe verte : coefficient de diffusion effectif du chlore 36 calculé pour un milieu poreux non chargé.

Nous pouvons déterminer une nouvelle expression pour le coefficient de diffusion effectif des cations et anions monovalents en calculant les flux ioniques $\mathbf{J}_{(\pm)}$ à l'aide du modèle de transport mécanistique développé par Revil et Leroy (2004), en prenant \mathbf{U} et ψ nuls. En effet, en incorporant l'équation (2.23) dans l'équation (2.30) sous ces considérations, nous obtenons :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{\sigma_{(\pm)}}{e^2} k_b T \frac{\partial \ln C_{(\pm)}}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}. \quad (6.25)$$

En remplaçant l'expression de la conductivité électrique des ions donnée par l'équation (2.28) dans l'équation (6.25), nous trouvons :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{\beta_{(\pm)} k_b T \bar{C}_{(\pm)}}{e C_{(\pm)} F} \frac{\partial C_{(\pm)}}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (6.26)$$

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -D_{e(\pm)} \frac{\partial C_{(\pm)}}{\partial x} \hat{\mathbf{x}}, \quad (6.27)$$

$$D_{e(\pm)} = \frac{\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)} k_b T}{e C_{(\pm)} F}, \quad (6.28)$$

avec $\bar{C}_{(\pm)}$ la concentration des ions dans le milieu argileux, $C_{(\pm)}$ la concentration des ions dans les réservoirs entourant l'échantillon, et $D_{e(\pm)}$ leur coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux argileux. En utilisant les conditions d'équilibre de Donnan nous pouvons remplacer dans l'équation (6.28) $\bar{C}_{(\pm)}$ par leurs expressions établies dans les équations (2.53) et (2.54). Ainsi :

$$D_{e(\pm)} = \frac{\beta_{(\pm)} k_b T}{e C_f F} \left(\sqrt{C_f^2 + \frac{\bar{Q}_V^2}{4e^2}} \pm \frac{\bar{Q}_V}{2e} \right). \quad (6.29)$$

Les conditions d'équilibre de Donnan (Donnan, 1924) permettent de calculer la concentration des ions dans l'eau porale du milieu argileux en équilibre local avec l'électrolyte d'un réservoir fictif de salinité C_f . Lorsque la salinité est élevée (supérieure à 0,1 mol L⁻¹), $D_{e(\pm)} = D_{0(\pm)}/F = \beta_{(\pm)} k_b T/eF$. Par contre, pour des valeurs de salinité basses le coefficient de diffusion effectif des cations est nettement supérieur à celui des anions. La Figure (6.3) représente la comparaison des valeurs du coefficient de diffusion effectif du chlore 36 prédites par notre modèle avec les données expérimentales de Muurinen et al. (1989) et Molera et al. (2003) en

fonction de la porosité effective du milieu et de la force ionique I de l'eau interstitielle. Les prédictions du modèle sont en accord avec les données expérimentales, sachant que nous avons considéré la même porosité accessible pour les deux forces ioniques.

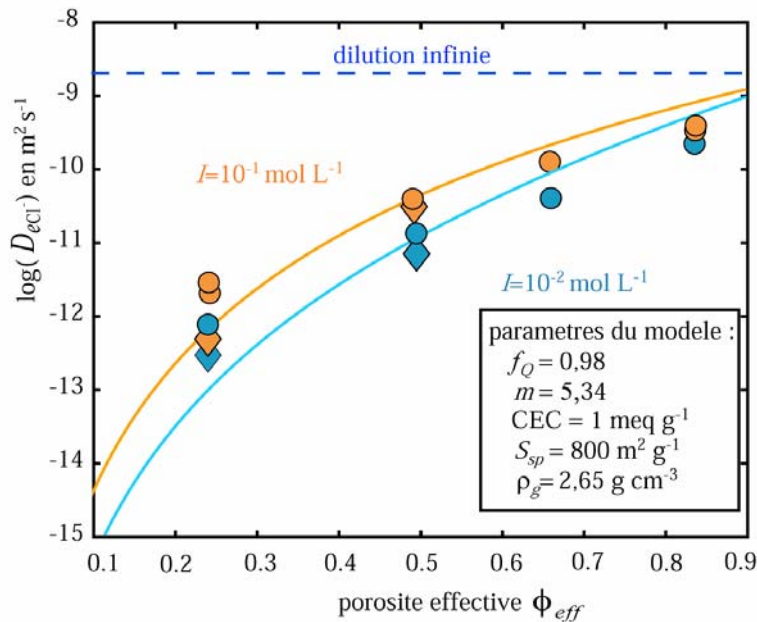


Fig. 6.3 – Coefficient de diffusion effectif du chlore 36 en fonction de la porosité effective pour deux forces ioniques (bentonite MX-80). Données expérimentales de Muurinen et al. (1989) (losanges) et de Morela et al. (2003) (cercles pleins). Le modèle est représenté par les lignes continues. Couleur orange : force ionique égale à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, couleur bleue : force ionique égale à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

6.4 Présentation de l'article "Diffusion of ionic species in bentonite", Journal of Colloid and Interface Science, 2005

6.4.1 Introduction

L'article présenté ici traite de la diffusion du sel (KCl) dans un champ de concentration pour une bentonite sodique non compactée, et de la diffusion de traceurs ioniques (^{22}Na , ^{36}Cl) dans la bentonite MX-80 compactée, en régime stationnaire. Nous avons utilisé notre modèle de triple couche électrique (Leroy et Revil, 2004) afin de calculer directement, et non d'estimer, le coefficient de partition f_Q (fraction des contre-ions dans la couche de Stern) que nous avons incorporé dans notre modèle de transport macroscopique (Revil et Leroy, 2004). Les résultats de la modélisation ont été comparés dans un premier temps aux données expérimentales du coefficient de diffusion effectif du sel (KCl) et du

coefficient de chimio-osmose dans un champ de concentration de Malusis et Shackelford (2002a). Nous avons ensuite comparé nos prédictions aux déterminations expérimentales du coefficient de diffusion effectif du chlore ^{36}Cl de Muurinen et al. (1989) et Molera et al. (2003), et du coefficient de diffusion effectif de ^{22}Na (données de l'ANDRA non publiées). Ces données expérimentales ont été acquises dans une bentonite MX-80 possédant différents niveaux de compaction et différentes forces ioniques.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Colloid and Interface Science ●●●(●●●)●●●-●●●

JOURNAL OF
Colloid and
Interface Sciencewww.elsevier.com/locate/jcis

Diffusion of ionic species in bentonite

P. Leroy^{a,b}, A. Revil^{a,*}, D. Coelho^b^a CNRS, CEREGE, Department of Hydrogeophysics and Porous Media, University Aix-Marseille III, Aix-en-Provence, France^b ANDRA, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, Châtenay-Malabry, France

Received 1 July 2005; accepted 17 August 2005

Abstract

We present a macroscopic model of ionic diffusion in bentonites including the effect of the hydraulic-electrical-chemical couplings expected in such charged porous medium. The anomalous concentrations of the ions in the pore water of the bentonite are modeled with a modified Donnan model in which we account for the partition of the counterions between the Stern and Gouy–Chapman layers. This is accomplished using an electric triple layer (TLM) model combined with an explicit complexation model at the mineral/water interface. The porosity entering into the determination of the formation factor of the medium is an effective porosity obtained by removing the fraction of hydration water covering the surface of the clay minerals. We investigate two different cases of diffusion. In the first case, we consider a salinity gradient between two reservoirs in contact with a cylindrical sample of bentonite. The model predicts an increase of the diffusivity of the salt with the salinity of the solution in contact with the bentonite in agreement with experimental data. In the second case, we analyze a self-diffusion experiment of an ionic tracer. The model predicts an increase of the diffusivity of anions with the effective porosity and with the ionic strength. This is also in good agreement with experimental data.

© 2005 Published by Elsevier Inc.

Keywords: Clay; Bentonite; Diffusion; Porous media

1. Introduction

The assessment of the risk associated with ground water contamination from clay-lined landfills or the spreading of contaminants from canisters containing nuclear wastes has generated a large volume of research activity in the last decade [1,2]. Bentonites, especially the MX-80 bentonite, are more and more used to prevent diffusion of contaminants in the environment because of swelling, important adsorption due to large specific surface area, and the low hydraulic conductivity of these materials. The low hydraulic conductivity makes diffusion the dominating transport mechanism for radionuclides and contaminants through these materials.

Muurinen et al. [3] and Molera et al. [4] have done measurements of the effective diffusivity of anions and cations at different porosities and salinities. Eriksen and Jansson [5] incorporate surface diffusion, in a rather empirical way, to explain

why the diffusion of some sorbing solutes, e.g., the cations Na^+ , K^+ , or Cs^+ , is faster than the diffusion of some anions like Cl^- . Other observations, not explained by current theories, include for example the experimental data reported in [6,7] in which the chemicoosmotic efficiency and the ionic diffusivity of clay-rich materials were measured at different salinities. Malusis and Shackelford [6,7] showed that these two properties are strongly correlated. However, the nature of this correlation remained unclear.

The diffusivity of ionic species in porous media describes the spread of ions in the interconnected pore space in response to a chemical potential gradient. In a water-saturated and charged porous medium, and in isobaric and isothermal conditions, the ionic transport is driven by the gradient of the electrochemical potentials. The ionic diffusivity can be discussed in terms of macroscopic phenomenological coefficients. Some models of the literature provide relationships between these phenomenological coefficients and measurable soil parameters. For example, Yeung and Mitchell [8] developed a model based on principles of irreversible thermodynamics that describes the si-

* Corresponding author.

E-mail address: revil@cerege.fr (A. Revil).

multaneous flow of liquid, current, and ions through charged porous materials under isothermal conditions. However, this approach does not take into account explicitly the influence of the microstructure and electrochemical properties of the mineral/water interface. This approach remains poor because experimental data are needed to evaluate the phenomenological coefficients for each new sample and no understanding of the underlying (mechanistic) processes is accomplished. Some other models (e.g., Szymczyk et al. [9]) solve exactly the local equations (namely the Nernst–Planck and Navier–Stokes equations) using a simplified pore scale geometry like a network of capillaries. However, there is no such capillaries in real porous media. Consequently, all these models are useful to explain general trends, but there is clearly the need for a mechanistic macroscopic model relating the material properties to key-microstructural parameters of the porous medium and to the electrochemical properties of the double layer coating the surface of the grains.

The goal of the present paper is to provide a unified diffusion model based on the pore-scale model introduced recently by Revil and Leroy [10]. This model can be combined with realistic triple layer modeling of the electrochemical properties of the mineral/water interface [11]. This model is obtained by upscaling the local constitutive equations (Nernst–Planck and Navier–Stokes equations) using a volume-averaging approach. In Section 2, we develop the theory describing diffusion in bentonites, incorporating the influence of all the hydraulic/electrical/chemical couplings in isothermal conditions in the case of a binary 1:1 electrolyte (like NaCl or KCl) and electrochemical properties of the mineral/water interface. In Section 3, we calculate the effective diffusion coefficient of the salt as a function of both the chemicoosmotic efficiency and of the salinity. In Section 4, we compare the predictions of the model to the experimental data of Malusis and Shackelford [7] concerning the diffusion of a salt through a porous geosynthetic clay liner. In addition, we analyze the case of the diffusion of two tracers ($^{36}\text{Cl}^-$) and ($^{22}\text{Na}^+$) in a bentonite and we compare the model to the experimental data of Muurinen et al. [3] and Molera et al. [4].

2. Governing equations

We consider a water-saturated, charged, porous medium containing a single binary monovalent (1:1) salt (like NaCl or KCl), fully dissolved in water (the solvent). The sample is comprised between two reservoirs containing the electrolyte (Fig. 1a). This charged porous medium is typically a porous bentonite (Fig. 1b) comprising clay minerals (mainly smectite) and other mineral grains (e.g., silica). In this paper, we use the following assumptions. (1) The clay minerals are assumed negatively charged while the other grains are assumed not charged. Actually the charge of the other grains can be neglected because of their small surface area compared to that of smectite. The charge deficiency of the clay minerals is compensated for by the presence of an excess of cations in the pore space. This excess of cations is called counterions. (2) The size of the diffuse layer is comparable to the size of the throats controlling the trans-

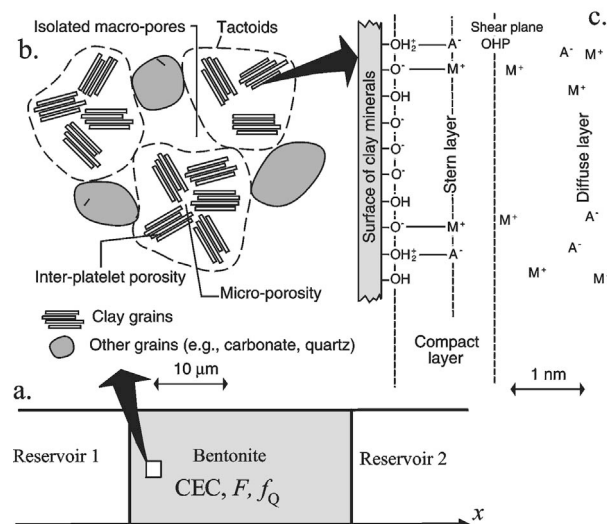


Fig. 1. (a) Diffusion of the salt in a water saturated bentonite. The core specimen is located between two reservoirs containing the same electrolyte at two different concentrations. (b) Sketch of a bentonite. (c) Sketch of the electric triple layer model surrounding the mineral grains, M represents the cations (e.g., Na^+) and A the anions (e.g., Cl^-). The triple layer comprises the surface of the clay minerals, the Stern layer of sorbed counterions (including the inner- and outer-Helmholtz planes), and the Gouy–Chapman diffuse layer. The total charge of the Stern and diffuse layers compensates the net charge of the mineral surface plus the net charge of the mineral framework associated with isomorphic substitutions in the mineral lattice.

port of matter through the connected porosity. In other words, we consider that the macropores are below a percolation threshold through the material and that the size of the diffuse layer is comparable to the size of the micropores. (3) The porous material is considered homogeneous and isotropic at the scale of the representative elementary volume. Clay fabrics, associated with compaction, yield the introduction of a tortuosity tensor rather than just a scalar, which will be encapsulated in the electrical formation factor below. The inclusion of heterogeneity and anisotropy is however kept for a future investigation to avoid the use of tensorial quantities in this paper. (4) The electrolyte is assumed ideal to get simple analytical expressions. However, the concepts discussed in this paper could be analyzed numerically and nonideality of the solution and the computation of activity coefficients could be easily introduced. The properties of the electrolyte in the reservoirs will be noted with a subscript/superscript f while the local properties of the fluid in the pore space of the sample will be overlaid.

2.1. The constitutive equations

By volume-averaging the local equations known to apply at the pore space of the porous aggregate (the Nernst–Planck and Navier–Stokes equations), Revil and Leroy [10] and Revil et al. [12] developed a macroscopic theory of coupled constitutive equations. Their model is rigorously valid in the vicinity of the thermodynamic case (thermodynamic equilibrium) in which the products of the perturbations of the state variables are neglected (first-order theory) (see [13]). In this paper, we assume isothermal conditions. In this situation, the macroscopic flux

of the salt, \mathbf{J}_d (in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), the macroscopic current density, \mathbf{J} (in A m^{-2}), and the Darcy velocity, \mathbf{U} (in m s^{-1}), are all cross-coupled macroscopic fluxes. These fluxes are all dependent on the thermodynamic forces, taken here as the gradients of the thermodynamics potentials that exist through the bentonite. They are the chemical potential of the salt, μ_f (expressed in J), the electrical potential, ψ (in V), and the effective pore fluid pressure, \bar{p} (in Pa). The so-called **M**-form of the constitutive equations was obtained by [12]

$$\begin{bmatrix} 2\mathbf{J}_d - (\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)})\mathbf{U} \\ \mathbf{J} - \bar{Q}_v\mathbf{U} \\ \mathbf{U} \end{bmatrix} = -\mathbf{M} \begin{bmatrix} \nabla\mu_f \\ \nabla\psi \\ \nabla\bar{p} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma}{e^2} & \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) & 0 \\ \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) & \sigma & 0 \\ \frac{k}{\eta_f}(\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) & \frac{k}{\eta_f}\bar{Q}_v & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

In these equations k represents the intrinsic permeability of the sample (in m^2), η_f the dynamic viscosity of the pore fluid (in Pa s), \bar{Q}_v the excess of electric charge per unit volume contained in the Gouy–Chapman diffuse layer of the charged material (in C m^{-3}), e the elementary charge ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), $\sigma_{(\pm)}$ (in S m^{-1}) are the contribution of ions to the total DC-electric conductivity σ of the porous medium, and the quantities $\bar{C}_{(\pm)}$ are the ionic concentrations (in mol L^{-1}) in the pore water of the bentonite.

The total DC-electric conductivity σ is given by [10]

$$\sigma \equiv \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}, \quad (3)$$

$$\sigma_{(\pm)} = \frac{e\beta_{(\pm)}\bar{C}_{(\pm)}}{F}, \quad (4)$$

where $\beta_{(\pm)}$ are the ionic mobility of the cations (+) and anions (−) in the pore water (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$; for Na^+ , $\beta_{(+)} = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$; for K^+ , $\beta_{(+)} = 7.61 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$; for Cl^- , $\beta_{(-)} = 8.47 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$). According to the Nernst–Einstein relationship $\beta_{(\pm)} = eD_{(\pm)}^f/k_B T$, where T is the absolute temperature (in K), k_B the Boltzmann constant ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), and $D_{(\pm)}^f$ are the self-diffusion coefficients of the ions in the electrolyte. The parameter F entering Eq. (4) is the electrical formation factor, a key-microstructural parameter characterizing the influence of the geometry of the pore space upon the transport properties [10].

2.2. The excess of charge of the pore water

Clay minerals possess an excess of negative charge due to isomorphic substitutions inside the crystalline framework and chemical reactions between the surface reactive sites and the ions from the pore water. The CEC (cation exchange capacity, usually expressed in meq g^{-1} , where $1 \text{ meq g}^{-1} = 96,320 \text{ C kg}^{-1}$ in SI units) represents the excess of surface charge scale per unit weight of the mineral. It is proportional to the specific surface area of the clay aggregate and can be estimated from potentiometric titrations. The total bulk charge

density Q_v (in C m^{-3}) represents the excess of charge per unit pore volume of the porous material:

$$Q_v = \rho_g \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) \text{CEC}. \quad (5)$$

The negative charge density of the clay minerals is compensated by the excess of charge contained in both the Stern layer and in the Gouy–Chapman diffuse layer (see Fig. 1c). The bulk charge density in Eq. (1),

$$\bar{Q}_v \equiv e(\bar{C}_{(+)} - \bar{C}_{(-)}), \quad (6)$$

represents the excess of counterions contained in the diffuse layer and is given by $\bar{Q}_v = (1 - f_Q)Q_v$, where f_Q represents the fraction of the countercharge located in the Stern layer. According to the electric triple layer model developed by Leroy and Revil [11], the pore charge density \bar{Q}_v represents only a small fraction (less than 5%) of the total charge density Q_v that counterbalances the deficit of charge of the clay minerals. The partition coefficient f_Q can be determined from

$$f_Q = \frac{\Gamma_{XM}^0}{\Gamma_{XM}^0 + \Gamma_M^S}, \quad (7)$$

where Γ_{XM}^0 and Γ_M^S are respectively the surface site density (in sites m^{-2}) of the counterions adsorbed in the Stern layer and in the diffuse layer. The surface site density Γ_M^S corresponds to the excess of counterions in the diffuse layer comparing to the number of counterions in the electrolyte. This partition coefficient can be determined by the electrical triple layer of Leroy and Revil [11]. For smectites, the determination of the partition coefficient is given in Fig. 2. The partition coefficient f_Q increases with the salinity and reaches a value close to unity for ionic strengths comprised between 0.1 and 1 mol L^{-1} . This result is consistent with the fact that at high salinity ($>0.2 \text{ mol L}^{-1}$), the diffuse layer collapses and only the counterions of the Stern layer balance the deficiency of charge of the clay minerals. So the model discussed in this paper is valid for ionic strengths below 0.2 mol L^{-1} . We believe that because previous models did not incorporate this partition coefficient, they partly failed in relating transport of ions through clay aggregates with the charge density of the clay particles.

Another critical assumption of our model is the following. The concentrations of ions in the pore space of the bentonite satisfy Donnan equilibrium conditions between the sample and the brine reservoir [14]. In the thermostatic state, these conditions are fully discussed in [10] and correspond to the equality of the effective chemical potentials between the reservoir of ions in contact with the porous bentonite and the pore water of the bentonite. Outside thermodynamic equilibrium, these relationships remain valid assuming a fictitious reservoir of ions locally in equilibrium with each elementary volume of the porous medium.

According to the modified Donnan equilibrium conditions proposed by [10], the concentrations of cations and anions in the pore space of the bentonite are

$$\bar{C}_{(\pm)} = \sqrt{\left(\frac{\bar{Q}_v}{2e} \right)^2 + C_f^2} + (\pm 1) \frac{\bar{Q}_v}{2e}. \quad (8)$$

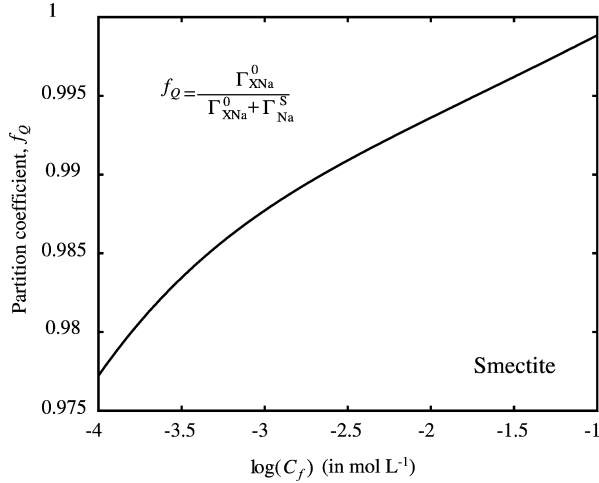


Fig. 2. Value of the TLM partition coefficient f_Q versus the salinity C_f . The partition coefficient f_Q is calculated by the electric TLM using the optimized parameters for smectite reported in [11]. This curve is independent of the degree of compaction of the porous medium.

The concentrations of the ions in the pore space of the bentonite and the excess of charge in the pore water of the bentonite are also given by

$$\bar{C}_{(\pm)} = C_f \exp\left(-\frac{(\pm e)\bar{\psi}}{k_B T}\right), \quad (9)$$

$$\bar{Q}_V = -2eC_f \sinh\left(\frac{e\bar{\psi}}{k_B T}\right), \quad (10)$$

where C_f is the salinity of the pore water in the fictitious reservoir locally in thermodynamic equilibrium with the bentonite $\bar{\psi} = \psi + \bar{\varphi}$ is the total electrical potential in the pore space of the bentonite, ψ represents the effect of the macroscopic electrical field while $\bar{\varphi}$ is the local electrical potential associated with the existence of the electrical double layer. In a similar way, the effective pore fluid pressure \bar{p} is defined by $\bar{p} \equiv p - \pi$, where p and π are respectively the hydrostatic and the osmotic pressures.

2.3. Determination of the membrane potential

With the assumptions given above, the gradient of the chemical potential of the salt and the gradient of the osmotic pressure between the two reservoirs are

$$\nabla \mu_f = k_B T \nabla \ln C_f, \quad (11)$$

$$\nabla \pi = 2k_B T \nabla C_f, \quad (12)$$

respectively. Equation (12) is a consequence of the Van't Hoff equation, which allows to estimate the osmotic pressure under the assumption that the salinity is less than 1 mol L^{-1} for strongly dissociated electrolyte like NaCl or KCl [15]. From these two equations, the gradient of the chemical potential of the salt is proportional to the gradient of the osmotic pressure,

$$\nabla \mu_f = \nabla \pi / 2C_f. \quad (13)$$

From Eqs. (1) and (2), the macroscopic electrical current density is given by

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \psi - \frac{1}{e}(\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \mu_f + \bar{Q}_V \mathbf{U}, \quad (14)$$

where the first term corresponds to Ohm law, the second term is the diffusion current, and the third term is the streaming current corresponding to the drag of the excess of charge of the pore water along with the flow of the pore water. During a steady state diffusion process in a concentration field and in an homogeneous porous medium, the total macroscopic current density \mathbf{J} (in A m^{-2}) of the system is equal to zero (enforced electroneutrality condition) $\mathbf{J} = e(\mathbf{J}_{(+)} - \mathbf{J}_{(-)}) = 0$. The macroscopic electric field \mathbf{E} (in V m^{-1}) is therefore described by

$$\mathbf{E} \equiv -\nabla \psi_{\mathbf{J}=0} = -\frac{\bar{Q}_V}{\sigma} \mathbf{U} - \frac{1}{e}(1 - 2T_{(+)}) \nabla \mu_f, \quad (15)$$

where the Hittorf or transport number of the cation at the scale of the porous medium is defined by $T_{(+)} \equiv \sigma_{(+)}/\sigma = 1 - T_{(-)}$. In negatively charged porous media, we have necessarily $t_{(+)} \leq T_{(+)} \leq 1$, where $t_{(+)} \equiv \beta_{(+)}/(\beta_{(+)} + \beta_{(-)})$ is the microscopic Hittorf number of the cations in the reservoir of ions in contact with the charged material, $t_{(+)} = 0.38$ for Na^+ in a NaCl solution and $t_{(+)} = 0.47$ for K^+ in a KCl solution (e.g., [16]). The transport number of the ionic species i is defined as the fraction of the Ohmic current carried by this species.

The first term of Eq. (15) is the streaming potential resulting from the drag of the excess charge \bar{Q}_V by the pore water flow. The second term corresponds to the membrane potential resulting from the difference of the Hittorf numbers between the cations and the anions. This difference is due to both a difference of mobility (e.g., in NaCl solutions) plus a difference of concentrations between the cations and the anions in the pore space of the permeable material. In geophysics, these two potentials are two components of the so-called “self-potential” signals that can be used to track the flow of the pore water or the spreading of a contaminant front using networks of nonpolarisable electrodes.

2.4. Chemicoosmotic efficiency

To define the chemicoosmotic efficiency, we must specify the Darcy velocity through the porous bentonite. From Eqs. (1) and (2), the Darcy velocity is given by

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} [(\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \nabla \mu_f + \bar{Q}_V \nabla \psi + \nabla \bar{p}]. \quad (16)$$

We replace now in Eq. (16), $\nabla \mu_f$ by its expression in Eq. (13), $\nabla \psi$ by its expression in Eq. (15), we use the definition of the effective pore fluid pressure $\bar{p} \equiv p - \pi$, and we use the fact that

$$\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)} = 2C_f \sqrt{1 + R^2}, \quad (17)$$

$$R = \frac{(1 - f_Q) \bar{Q}_V}{2eC_f}, \quad (18)$$

according to Eq. (8) and where the dimensionless parameter R represents the excess of counterions contained in the pore

water of the bentonite divided by the concentration of the brine in the fictitious reservoir of ions locally in equilibrium with the bentonite. We obtain:

$$\mathbf{U} = \frac{k}{\eta_f} \varepsilon \nabla \pi - \frac{k}{\eta_f} \nabla p - \alpha \mathbf{U}, \quad (19)$$

$$(1 + \alpha) \mathbf{U} = \frac{k}{\eta_f} \varepsilon \nabla \pi - \frac{k}{\eta_f} \nabla p, \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{k \bar{Q}_V^2}{\eta_f \sigma}, \quad (21)$$

where ε is the chemicoosmotic efficiency defined by

$$\varepsilon \equiv (\partial p / \partial \pi)_{\mathbf{U}=0}, \quad (22)$$

$$\varepsilon = 1 - (1 + R^2)^{1/2} - R(1 - 2T_{(+)}). \quad (23)$$

If the experiment is performed in conditions where the hydrostatic pressures are equal in both reservoirs, the Darcy velocity is given by

$$\mathbf{U} = \frac{k}{\eta_f} \varepsilon_{\text{eff}} \nabla \pi, \quad (24)$$

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{1 + \alpha}, \quad (25)$$

where ε_{eff} is an effective or apparent chemicoosmotic efficiency for the bentonite. As $\alpha \geq 0$, there is a decrease of the osmotic flow giving the so-called anomalous negative osmosis ($\varepsilon_{\text{eff}} < \varepsilon$) (the case $\alpha = 0$ corresponds to normal osmosis).

3. The effective electro-diffusion coefficient of the salt

In this section, we determine an expression for the effective diffusion coefficient of the salt when there is a salinity gradient between the two reservoirs of the concentration cell. To determine the effective diffusion coefficient of the salt, we need to rework the expression of the electrical field between the two reservoirs, see Eq. (15). According to Eqs. (15) and (20), the gradient of the electric potential becomes

$$\nabla \psi_{\mathbf{J}=0} = \frac{1}{e} (1 - 2T_{(+)}) \nabla \mu_f - C \varepsilon_{\text{eff}} \nabla \pi + C \nabla p, \quad (26)$$

$$\nabla \psi_{\mathbf{J}=0} = \frac{k_B T}{e} [1 - 2(T_{(+)} + e C \varepsilon_{\text{eff}} C_f)] \nabla \ln C_f + C \nabla p, \quad (27)$$

$$\nabla \psi_{\mathbf{J}=0} = \frac{k_B T}{e} (1 - 2T_{(+)}^*) \nabla \ln C_f + C \nabla p. \quad (28)$$

In these equations, C is the streaming potential coupling coefficient ($C < 0$ when the excess of charge in the pore space of the bentonite is positive) and $T_{(+)}^*$ represents an effective or apparent Hittorf number with the property $T_{(+)}^* \leq T_{(+)}$ that accounts for the effective chemicoosmotic efficiency of the membrane,

$$C \equiv \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{C_f, \mathbf{J}=0} = - \frac{1}{\bar{Q}_V} \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right), \quad (29)$$

$$T_{(+)}^* = T_{(+)} + e C \varepsilon_{\text{eff}} C_f, \quad (30)$$

where α is defined by Eq. (21). Now that expressions for the Darcy velocity and the electrical field have been developed, we can proceed to the last step of our demonstration, that is to the development of an expression for the effective diffusion coefficient. According to Eqs. (1) and (2), the flux of the salt is determined by

$$\mathbf{J}_d = - \frac{\sigma}{2e^2} \nabla \mu_f - \frac{1}{2e} (\sigma_{(+)} - \sigma_{(-)}) \nabla \psi + \frac{1}{2} (\bar{C}_{(+)} + \bar{C}_{(-)}) \mathbf{U}, \quad (31)$$

$$\mathbf{J}_d = -D_{\text{eff}} \nabla C_f + \frac{k C_f \varepsilon (1 - \varepsilon)}{\eta_f (1 + \alpha)} \nabla \pi, \quad (32)$$

$$\mathbf{J}_d = - \left[D_{\text{eff}} - \frac{2k_B T k C_f \varepsilon (1 - \varepsilon)}{\eta_f (1 + \alpha)} \right] \nabla C_f, \quad (33)$$

$$\mathbf{J}_d = -D^* \nabla C_f, \quad (34)$$

where we have used Eqs. (11), (13), (20), and (28). So we have recasted the constitutive equations in an apparent Fick law, which can be used very simply to simulate steady-state diffusion through porous charged materials. The two diffusion coefficients entering Eqs. (33) and (34) are given by

$$D_{\text{eff}} = \frac{2k_B T \sigma_{(+)} \sigma_{(-)}}{e^2 C_f \sigma}, \quad (35)$$

$$D^* = D_{\text{eff}} - \frac{2k_B T k C_f (1 - \varepsilon) \varepsilon}{\eta_f (1 + \alpha)}. \quad (36)$$

The diffusion coefficient D_{eff} is an interdiffusion coefficient for the salt while D^* is an apparent or effective diffusion coefficient that accounts also for the chemicoosmotic effect. The second term involved in Eq. (36) is rather small, typically in the range 10^{-12} – $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Indeed taking for example $C_f = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\varepsilon(1 - \varepsilon) = 1/4$ (the maximum value taken by this function as $0 \leq \varepsilon \leq 1$), $k/(1 + \alpha) = 10^{-19} \text{ m}^2$ (effective permeability of bentonite at a porosity of 0.50), the second term of Eq. (36) is equal to $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ while the effective diffusion coefficient observed in laboratory experiments is on the order of $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (see Ref. [6]). Therefore we can safely considered that $D^* \approx D_{\text{eff}}$. The diffusion coefficient is therefore a function of three families of parameters as explained in Fig. 3.

4. Comparison with experimental data

4.1. Diffusivity of a binary salt

We compare our model to the experimental data of Malusis and Shackelford [7]. They used a geosynthetic clay liner with a clay fraction composed of Montmorillonite (a smectite), a porosity of approximately 0.71, and saturated with a KCl solution, at different concentrations. Malusis and Shackelford [7] measured independently the diffusion coefficient and the chemicoosmotic efficiency at different ionic strengths. Note that the diffusion coefficient of the salt through the membrane depends on the formation factor, so on the porosity. This is not

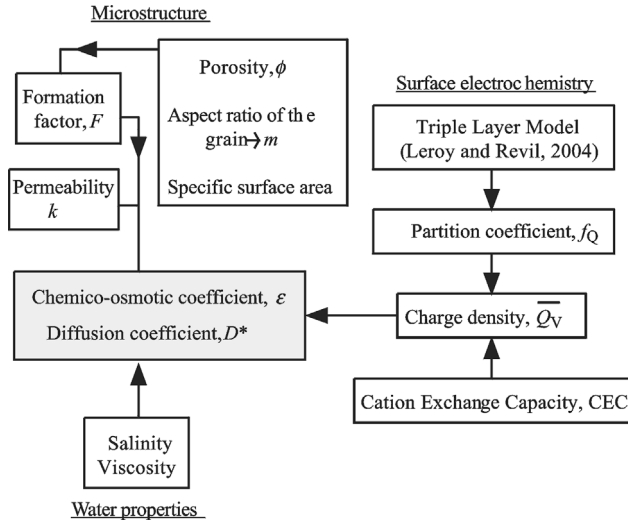


Fig. 3. The diffusion and chemicoosmotic coefficients of bentonite are determined from three sets of parameters, which are (a) electrochemical parameters, (b) microstructural parameters, and (c) properties of the pore water.

the case for the chemicoosmotic efficiency. Consequently, the relationship between these two parameters would depend, at least, on the state of compaction of the porous material, which is kept constant in [7].

Smectite is the main clay used in geosynthetic clay liners. Smectite-rich materials are characterized by high values of the cementation exponent m entering Archie law due to the high aspect ratio of the grains (see [17, and references therein]),

$$F = \phi_{\text{eff}}^{-m}, \quad (37)$$

where ϕ_{eff} is the effective porosity obtained by removing the fraction of hydration water covering the surface of the clay minerals and m can be rigorously determined from the distribution of the aspect ratio of the grains (spheres yield $m = 1.5$ and disks yields high values for m). For materials rich in smectites, Ref. [17] prescribed a value of m in the range 2.5–3.5. The effective porosity is given by $\phi_{\text{eff}} = (1 - f)\phi$ where f is the fraction of bound water molecules determined by

$$f = \frac{S}{V_p} d = \rho_g S_{\text{sp}} \frac{1 - \phi}{\phi} d, \quad (38)$$

where S is the total surface area of contact between the minerals and the pore water, V_p is the volume of the pores, d is the thickness of the bound water layer (approximately twice the diameter of a water molecule; the diameter of a water molecule is equal to 2.82×10^{-10} m), ρ_g is the grain density of the clay minerals (2650 kg m^{-3} from crystallographic considerations), and S_{sp} is the specific surface area of the medium. The specific surface area is $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for pure smectites and smaller (and proportional to the weight fraction of smectites in the medium) for assemblage of smectites with other mineral grains.

With the values discussed above, we obtain $f \approx 0.25$ and $\phi_{\text{eff}} \approx 0.52$. Taking $m = 3$ (e.g., [17]) yields a formation factor of approximately 7, which is used in Fig. 4. The model curves of Fig. 4 are plotted with a formation factor F equal to 7 and a CEC equal to 1 meq g^{-1} (value for pure smectite, e.g., see

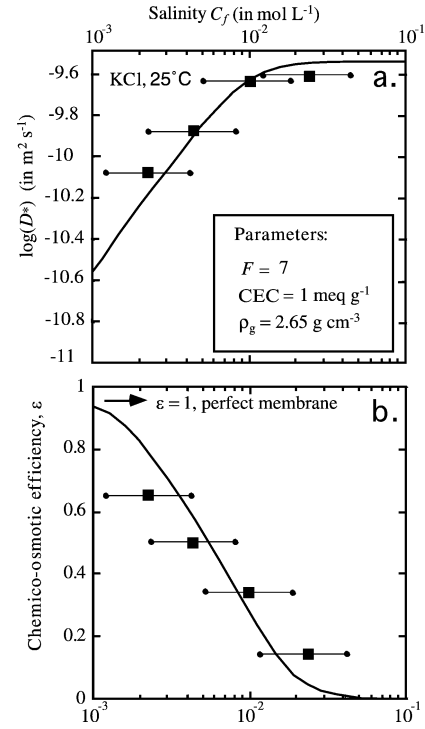


Fig. 4. (a) Effective salt diffusivity versus potassium chloride concentration. (b) Chemicoosmotic efficiency versus potassium chloride concentration. Experimental data from [6]. The plain lines represent the model. The filled squares represent the measured values reported at the arithmetic average salinity in the medium and the filled circles correspond to the salinity in the two reservoirs. The model predicts that the diffusivity equals zero for a perfect membrane characterized by $\varepsilon = 1$, a self-consistent result.

[10]). Experimental and analytical results are shown in Fig. 4 as a function of the solute concentration. Our model is able to explain the variations of both the chemicoosmotic efficiency and diffusion coefficient at various salinities. As shown in Fig. 4a, the effective diffusion coefficient of the salt increases when the salinity increases. This means that the bentonite becomes more and more permeable to the diffusion of the salt when the salinity increases.

In summary, we can say that we have consistently modeled the effective diffusivity and the chemicoosmotic efficiency of the salt through a clay liner with the use of a macroscopic model underlying on a rigorous physics.

4.2. Effective tracer diffusion coefficients of Cl^- and Na^+

In this section, we model the diffusion of a ionic tracer through a bentonite sample. We can envision this problem as a end-member case of the previous problem. Because there is only a vanishingly small gradient of the ions concentrations through the porous material, we can setup the membrane potential equal to zero ($\nabla\psi = 0$) in Eqs. (16) and (31). We can also setup the Darcy velocity equal to zero ($\mathbf{U} = 0$) in Eqs. (16) and (31) because there is no pressure gradient and no salinity gradient in such experiment. Using the fact that the current density \mathbf{J} and the flux of the salt \mathbf{J}_d are related to the ionic flux densities $\mathbf{J}_{(\pm)}$ of the cations and anions (in $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) by $\mathbf{J} = e(\mathbf{J}_{(+)} - \mathbf{J}_{(-)})$ and $\mathbf{J}_d = (\mathbf{J}_{(+)} + \mathbf{J}_{(-)})/2$, respectively, this

yields,

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -\frac{\sigma_{(\pm)}k_B T}{e^2} \nabla \ln C_{(\pm)}, \quad (39)$$

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = -D_{(\pm)} \nabla C_{(\pm)}, \quad (40)$$

$$D_{(\pm)} = \frac{\beta_{(\pm)} \bar{C}_{(\pm)} k_B T}{e C_{(\pm)} F}, \quad (41)$$

where $D_{(\pm)}$ are the self-diffusion coefficients of the ionic species in the bentonite. In Eq. (41), the concentrations of the ionic species $\bar{C}_{(\pm)}$ in the bentonite are calculated using Eq. (8) in which the partition coefficient for the electrical triple layer is determined independently using the TLM model of Leroy and Revil [11] with the parameters corresponding to smectite.

We compare the prediction of Eq. (41) to the experimental data of Morena et al. [4] and Muurinen et al. [3]. They used a MX-80 bentonite composed mainly of smectite, like in the geosynthetic clay liners discussed in Section 4.1. The samples were compacted in order to obtain different dry densities: 0.4, 0.8, 1.2, and 1.8 g cm⁻³. These values correspond to a total porosity equal to 0.85, 0.70, 0.55, and 0.32, respectively. Using Eq. (38) and $\phi_{\text{eff}} = (1 - f)\phi$, with the same parameters than above, we obtain the following values for the effective porosity: 0.75, 0.50, 0.25, and 0.11, respectively. We use the values of the parameter f_Q calculated by the electric triple layer model of Leroy and Revil [11], for smectite (see Fig. 2), and at the two different ionic strengths (0.1 and 0.01 mol L⁻¹). As shown in Fig. 5, the values of the effective diffusion coefficients of chloride, calculated by the model, are in good agreement, over several orders of magnitude, with the experimental data of Morena et al. [4] and Muurinen et al. [3]. The effective diffusivity of chloride increases with the effective porosity and with the salinity and tends to the diffusivity $D_{\text{Cl}^-}^f/F$ at high porosity ($D_{\text{Cl}^-}^f = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 25 °C and F is the electric formation factor that depends on the effective porosity and is equal to unity when $\phi_{\text{eff}} \rightarrow 1$).

We have also simulated the effective diffusion coefficient of sodium. The results are shown in Fig. 6. At the same porosity, the diffusivity of sodium is much higher compared to the effective diffusion coefficient of chloride. The diffusivity of the cation decreases when the salinity increases. At high salinity, the diffusivities of cations and anions have a similar magnitude. Additional data showing the influence of the porosity upon the diffusivity of sodium are required to push the comparison between the experimental data and the model one step further.

5. Concluding statements

The main mechanism of transport of contaminants in clay-rich barriers is diffusion because of the low permeability of these materials. In most models, diffusion of soluble species through a clay-rich barrier is equal to the value determined in the bulk solution corrected by a tortuosity factor [6,7]. Some models incorporate surface diffusion to explain the variation of the diffusivity with the salinity, and the fact that the diffusivity

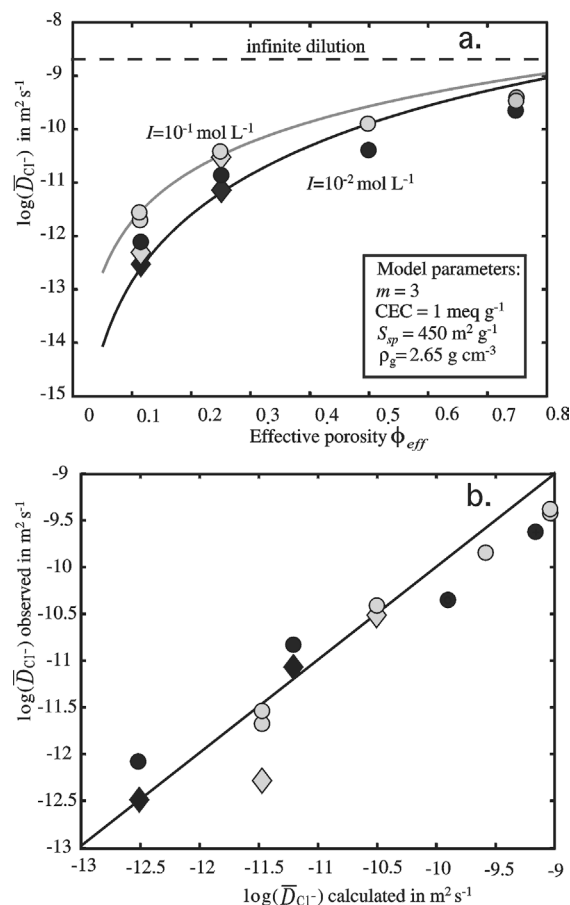


Fig. 5. Effective diffusion coefficient of chloride. Experimental data from Muurinen et al. [3] (diamonds) and Morena et al. [4] (filled circles), MX-80 bentonite. (a) The model is represented by the plain lines for two different salinities (grey for a salinity equal to 0.1 mol L⁻¹ and black for a salinity equal to 0.01 mol L⁻¹). (b) Comparison between the measured values and the values predicted by the model. Note that the data covers approximately four orders of magnitude.

of the cations is larger than the diffusivity of the anions. However, this is made in a relatively empirical fashion, most of the time by analogy with electrical conductivity models but without considering properly the inherent differences existing between both processes (especially the influence of the electrical field in the diffusion of charged species). The electrical field associated with the diffusion current and the streaming current influences the diffusion process [18]. Until now, there was no model able to predict consistently the membrane behavior of clay-rich barrier together with the observed decrease of the diffusivities of the ionic species at low ionic strength of the solution (see discussion in [7]).

Our model predicts correctly the observed trends observed in the laboratory (e.g., the increase of the diffusivity of anions with the salinity and the very high diffusivity of cations at low ionic strengths). To reach this agreement, we have accounted for the influence of the electrostatic coupling between the ionic species and the osmotic pressure-induced pore water flow. At first, the various couplings seem very complex but the constitutive equation for the diffusion flux of the salt can be recasted into a very simple Fick law, which makes the whole

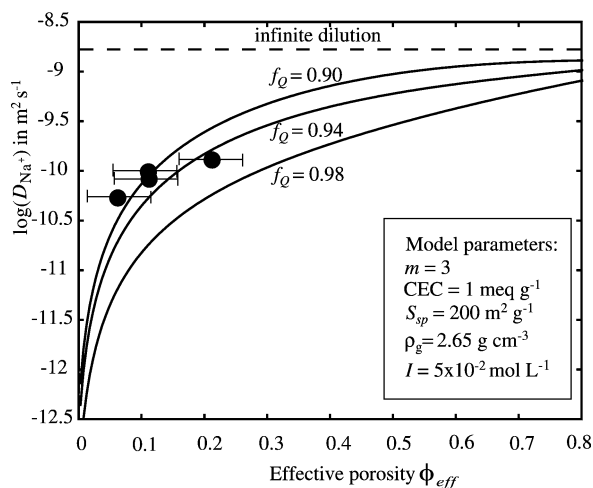


Fig. 6. Effective diffusion coefficient of sodium versus the effective porosity with different values of the partition coefficient f_Q . The experimental data are from ANDRA (unpublished report).

analysis tractable for practical applications. The modeling of salt diffusion is consistent with the experimental data reported by Malusis and Shackelford [6,7]. The modeling of the diffusivity of a chloride tracer, in absence of salinity gradient, is in good agreement with the experimental data of Muurinen et al. [3] and Molera et al. [4]. The next step will be to generalize the present approach to multicomponent solutions and to include the reversible and irreversible deformations of the porous continuum in the simulation of the diffusion of the ionic species through this continuum.

Acknowledgments

We thank the French National Research Council (CNRS) and the French Radioactive Waste Management Program from

ANDRA (especially Scott Altmann) for their support. The thesis of Philippe Leroy is supported by ANDRA and GDR FORPRO (Joël Lancelot). This paper is Research Action 00.III, GDR FORPRO Contribution 2005/05-A. Bruno Hamelin is thanked for his strong support at CEREGE. The two referees are thanked for their valuable comments.

References

- [1] M.A. Malusis, C.D. Shackelford, H.W. Olsen, Eng. Geol. 70 (3–4) (2003) 235–248.
- [2] S. Chatterji, J. Colloid Interface Sci. 269 (1) (2004) 186–191.
- [3] A. Muurinen, P. Penttilä-Hiltunen, K. Uusheimo, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 127 (1989) 743–748.
- [4] M. Molera, T. Eriksen, M. Jansson, Appl. Clay Sci. 23 (1–4) (2003) 69–76.
- [5] T.E. Eriksen, M. Jansson, M. Molera, Eng. Geol. 54 (1–2) (1999) 231–236.
- [6] M.A. Malusis, C.D. Shackelford, J. Geotech. Geoenviron. Eng. 128 (2) (2002) 97–106.
- [7] M.A. Malusis, C.D. Shackelford, Environ. Sci. Technol. 36 (6) (2002) 1312–1319.
- [8] A.T. Yeung, J.K. Mitchell, Geotechnique 43 (1) (1993) 121–134.
- [9] A. Szymczyk, B. Aoubiza, P. Fievet, J. Pagetti, J. Colloid Interface Sci. 216 (2) (1999) 285–296.
- [10] A. Revil, P. Leroy, J. Geophys. Res. 109 (B03208) (2004), doi:10.1029/2003JB002755.
- [11] P. Leroy, A. Revil, J. Colloid Interface Sci. 270 (2) (2004) 371–380.
- [12] A. Revil, P. Leroy, K. Titov, J. Geophys. Res. 110 (B06202) (2005), doi:10.1029/2004JB003442.
- [13] I. Prigogine, Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles, Desoer, Liège, 1947.
- [14] T. Teorell, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 33 (1935) 282.
- [15] S.J. Fritz, Clays Clay Miner. 34 (2) (1986) 214–223.
- [16] A. Revil, P.W.J. Glover, Geophys. Res. Lett. 25 (5) (1998) 691–694.
- [17] A. Revil, L.M. Cathles, S. Losh, J.A. Nunn, J. Geophys. Res. 103 (B10) (1998) 23,925–23,936.
- [18] A. Revil, J. Colloid Interface Sci. 212 (2) (1999) 503–522.

6.4.2 Conclusions et perspectives

Les valeurs du coefficient de diffusion effectif du sel et du coefficient de chimio-osmose prédites par la modélisation sont en accord avec les données expérimentales de Malusis et Shackelford (2002a) concernant une bentonite sodique non compactée. Le coefficient de chimio-osmose chute très rapidement en fonction de la force ionique de l'eau porale, alors que le coefficient de diffusion effectif du sel augmente en fonction de celle-ci. Le facteur de cimentation, la surface spécifique, et la CEC du modèle correspondent aux caractéristiques texturales d'une bentonite sodique. La porosité intervenant dans le facteur de formation électrique est une porosité effective accessible aux ions. Elle ne correspond pas à la porosité totale du milieu car une fraction de l'eau située à l'interface pore/minéral, d'une épaisseur égale à deux fois le diamètre d'une molécule d'eau, est liée. De plus, nous avons démontré que le gradient de pression osmotique a une influence très négligeable sur le coefficient de diffusion effectif du sel.

Nous trouvons aussi un bon accord entre les prédictions de notre modèle et les mesures de Muurinen et al. (1989) et de Molera et al. (2003) concernant la variation du coefficient de diffusion effectif du ^{36}Cl en fonction de la force ionique et du degré de compaction de la bentonite. Le coefficient de diffusion effectif du ^{36}Cl chute en fonction de la compaction et lorsque la force ionique décroît à cause de l'augmentation du facteur de formation électrique et des effets de la couche diffuse. Nous déterminons un coefficient de diffusion effectif plus élevé pour les cations que pour les anions. Pour une suspension colloïdale de smectite, nous retrouvons le coefficient d'autodiffusion du chlore et du sodium.

La prochaine étape consistera à développer un modèle de transport et de triple couche électrique dans le cas d'une eau porale multi-ionique, afin de prédire les coefficients de diffusion effectifs d'ion divalents, comme Ca^{2+} , Mg^{2+} ou SO_4^{2-} , qui sont des ions majeurs dans la composition de l'eau interstitielle des argilites du Callovo-Oxfordien. Nous pourrions aussi utiliser nos prédictions pour déterminer le coefficient de diffusion effectif d'éléments radioactifs comme le césium. Le modèle devra aussi être affiné à propos de la détermination de la porosité effective. Nous pourrions, en effet, distinguer les macropores, mésopores, micropores et la porosité interfoliaire.

Chapitre 7

Dissolution-recristallisation sous contrainte

7.1 Présentation de l'article "Compactional response of quartz sands by pressure solution using a Cole-Cole distribution of relaxation times", soumis à Journal of Geophysical Research, 2005

7.1.1 Introduction

Lorsque les argilites sont soumises à des contraintes sur des longues périodes de temps, leur comportement rhéologique devient anélastique, c'est-à-dire irréversible. Il existe par exemple des phénomènes de fluage mettant en jeu, à l'échelle locale, des processus de dissolution-recristallisation sous contrainte. Ces processus impliquent des phénomènes de dissolution aux endroits où il existe une concentration de contrainte (e.g. les joints de grains), des phénomènes de transport (souvent par diffusion) et des phénomènes de précipitation sur les faces libres des grains. Dans l'article Revil, Leroy, et al. (soumis à Journal of Geophysical Research) nous avons modélisé la réponse en compaction d'un sable de quartz saturé en eau. Une variante du modèle visco-plastique de type Voigt est présentée. Cette variante tient compte de la distribution de la taille des grains dans le phénomène de compaction par dissolution-recristallisation sous contrainte.

Compactional response of quartz sands by pressure solution using a Cole-Cole distribution of relaxation times

A. Revil, P. Leroy

CNRS-CEREGE, University Paul Cézanne-Aix-Marseille III, Dept. of Hydrogeophysics and Porous Media, Aix-en-Provence, France

A. Ghorbani and N. Florsch

University Paris VI, Sisyphe, Paris, France.

A.R Niemeijer

HPT Laboratory, Faculty of Geosciences, Utrecht University, Utrecht, the Netherlands.

Abstract. Stressed water-infiltrated silica rocks deform by pervasive pressure solution transfer (PPST), which involves dissolution of the grain-to-grain contacts, transport by diffusion, and precipitation on the free surfaces of the grains. A fundamental question regarding this process concerns the modeling of its rheological behavior at stresses and temperature typical of the upper crust of the Earth. A Voigt-type poro-visco-plastic model is modified by using a Cole Cole distribution of relaxation times rather than a Dirac distribution as proposed previously. The motivation of this choice is to account for a wide distribution of grain size in the compactional process of the porous aggregate. This wide grain size distribution results from both the initial grain size distribution and cataclasis in the early stage of compaction. We compare successfully this modified visco-plastic model with the full set of experimental data obtained in various conditions of grain size, effective stress, and temperature by Niemeijer et al. (2002). In addition, we show that at high effective stresses (> 100 MPa), a departure of linearity between the porosity and the effective stress is clearly observed in the experimental data and can be accounted for in the compactional response of the porous aggregate.

Short title: Pervasive pressure solution transfer

Intended for publication in Journal of Geophysical Research –Solid Earth

1. Introduction

Pervasive pressure solution transfer (PPST) describes the irreversible compactional process of mass transfer in rocks in response to stress and temperature fluctuations (e.g., Rutter, 1976; Skvortsova, 2004 and references therein). This mass transfer is associated with stress concentration at the grain-to-grain contacts increasing their solubility. The understanding of PPST has many applications like concerning locking/unlocking processes affecting the gouge of active faults during their tectonic cycles (see recently Johnson and Segall, 2004 and Montési, 2004 for the modeling of the creep of active faults) and compaction of quartz sands in sedimentary basins.

For a silica sand, many authors (e.g., Rutter, 1976; Renard et al., 1997; Yang 2000 and references therein) modeled pressure solution using a Newtonian viscous law. At the opposite, Stephenson et al. (1992) described the occurrence of PPST of quartz sands in sedimentary basins as being a purely plastic compactional process. Revil (1999) proposed few years ago a unified model, which takes the form of a poro-visco-plastic (Voigt-type) linear model (Figure 1). The microscopic reasons for this behavior were explored by Revil (2001), who proposed the existence of a stress threshold at the grain-to-grain contact below which PPST stops. Additional constraints in favor of this model were given recently by Yasuhara et al. (2003, 2004) and Alcantar et al. (2003). Implications of this model for travelling solitary waves were investigated by Yang (2002) but their implications to the dynamics of an active fault in the preparation phase of an earthquake is still unexplored.

Niemeijer et al. (2002) presented a series of experimental data in which they investigated the influence of temperature (in the range 400-600°C), effective stress (in the range 50-150 MPa), and grain size (10-86 μm) upon the compactional response of quartz aggregate given a grain size distribution. Discrepancies between their experimental results and the viscous model were observed but attributed at that time to contamination by the pore fluid and the possible influence of some metallic cations in stopping PPST. There was no comparison to

date between the model of Revil (1999, 2001) and the experimental data of Niemeijer et al. (2002).

In this paper, we perform a test of the poro-visco-plastic model of Revil (1999) with the experimental data of Niemeijer et al. (2002) to test the predictive power of the former. The model of Revil (1999) is modified to account for the distribution of grain size using a Cole-Cole distribution of relaxation times to describe the influence of the grain size distribution upon the compactional response of the aggregate (Section 2). In the experimental data of Niemeijer et al. (2002), a wide grain size distribution was observe resulting partly from cataclasis. The model is also modified to account for non-linear behavior of the deformation/effective stress constitutive law observed at high effective stresses (Section 3). In Section 4, a non-linear optimization scheme based on the Simplex algorithm is used to compare the compactional model to the experimental data of Niemeijer et al. (2002).

2. Theoretical Background

2.1. Debye Distribution of Relaxation times

We consider the following assumptions: (1) the rock is a granular material (2) the mineral is silica, and (3) in this section the grain size distribution obeys a delta (Dirac) distribution with d_0 the grain size. Under these assumptions and neglecting mechanical deformation (grain rearrangement), the compactional response of the porous aggregate is described by the following linear constitutive law (Revil, 1999),

$$\tilde{\phi}(t) = \beta(t) \otimes \frac{d\sigma_{eff}(t)}{dt} + \sigma_{eff}(t) \otimes \frac{d\beta(t)}{dt}, \quad (1)$$

$$\tilde{\phi}(t) \equiv (\phi_0 - \phi(t)) / \phi_0, \quad (2)$$

$$\beta(t) \equiv \beta[1 - \exp(-t / \tau_0)], \quad (3)$$

where \otimes stands for the Stieltjes convolution product. In these equation $\beta(t)$ is the time-dependent compressibility of the porous aggregate, β is its long-term plastic compressibility

(compaction coefficient), τ_0 is the relaxation time, $\sigma_{eff} = \sigma - p$ is the effective stress, σ is the confining pressure, p the pore fluid pressure, and ϕ_0 is the initial porosity at the beginning of the PPST process. The origin of time coincides with the instant at which the material, in a relaxed reference state, is subjected to the application of the effective stress. The porosity ϕ_0 is the porosity following the application of the stress, so just after poro-elastic compaction investigated in Appendix A. This elastic compaction process follows instantaneously the stress variations and is reversible.

Note that because the rock keeps a memory of the highest effective stress experienced by the grain-to-grain contact during its history, the previous compactional response holds as long as,

$$d\sigma_{eff} / dt \geq 0. \quad (4)$$

When the effective stress decreases, the deformation response follows essentially a poro-elastic behavior.

The relaxation time in Eq. (3) is given by (Figure 1a),

$$\tau_0 = \beta / \Theta, \quad (5)$$

$$\Theta^{-1} = \Theta_d^{-1} + \Theta_p^{-1}, \quad (6)$$

$$\Theta_d = \left(\frac{32\Omega}{k_b T} \right) \frac{C\omega D}{\rho_g d_0^3}, \quad (7)$$

$$\Theta_p = \left(\frac{3\Omega^2}{k_b T N} \right) \frac{k_+}{d_0}, \quad (8)$$

where T is the temperature (in K), C (in kg m⁻³) is the solubility of the grain surface in the pore water solution in equilibrium with silica at fluid pressure and temperature, ω is the effective thickness of the diffusion pathways at the grain-to-grain contacts (~ 2 nm, see discussions in Revil, 2001), D (in m²s⁻¹) is the diffusivity of silica at the grain-to-grain contacts, d_0 (in m) is the grain diameter, Ω is the molecular volume of silica (3.77×10^{-29} m³), k_+ is the dissolution rate constant, k_b is the Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J K⁻¹),

and N is Avogadro's number ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). The temperature dependence of the various parameters involved in these equations are reported in Table 1.

Revil (2001) showed that diffusion of the solute at the grain-to-grain contacts is several orders of magnitude higher than anticipated by Rutter (1976). This was recently confirmed by laboratory experiments (e.g., Yasuhara et al., 2003; 2004), which require high value of the diffusivity of the solutes, at least four orders of magnitude higher than proposed by Rutter (1976).

The model of Revil (1999) corresponds to a Voigt-type linear visco-plastic model represented by a dashpot in parallel with an anelastic spring. From the perspective of the differential equation governing the system, there is a total analogy with the electrical circuit formed by a resistor in parallel with a capacitor (Figure 1b). In this case, the relaxation time is given by a Dirac distribution and takes the discrete value τ_0 (Debye distribution).

2.1. Cole-Cole Distribution of the Relaxation Times

When the grain size distribution cannot be described by a unique value, the distribution of relaxation times exhibited by the compactional response of a porous aggregate cannot be described by a single value of the relaxation time, hence by a Dirac distribution. When the effective stress change follows an Heaviside (step) distribution, grain crushing associated with cataclasis in the first stage of deformation can yield a wide distribution of grain size. This wide distribution needs to be accounted for in the compactional law. Indeed, because the relaxation time entering the compaction law are directly associated with the grain size distribution, see equations (5) to (8), a wide distribution of grain sizes implies a wide distribution of relaxation times, especially if the process is diffusion-limited.

In the study of the electrical properties of saturated porous rocks, it is customary to represent broad distributions of relaxation times in a induced polarization problem with the so-called "Cole Cole" distribution (see Cole and Cole, 1941 ; Taherian et al., 1990). The Cole-

Cole distribution is characterized by a single coefficient, c , that accounts for the broadness of the distribution of the relaxation times and therefore, as shown below, of the broadness of the distribution of the grain sizes.

Under the assumption that the distribution of relaxation times is represented by a Cole-Cole distribution, the compressibility of our rheological model becomes,

$$\beta(t) \equiv \beta F(t / \tau_0; c), \quad (9)$$

$$F(t / \tau_0; c) \equiv 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{nc}}{\Gamma(1 + nc)}, \quad (10)$$

$$F(t / \tau_0; c) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{nc}}{\Gamma(1 + nc)}, \quad (11)$$

where $\Gamma(\cdot)$ is the gamma function defined by,

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} u^{x-1} e^{-u} du, \quad (12)$$

($x > 0$). Note that the series development involved in Eq. (11) converges very slowly for $t / \tau_0 > 10$ and $c < 1$ and an important number of terms is required for a good convergence. In the case $c = 1$, we recover the Debye distribution,

$$F(t / \tau_0; 1) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^n}{\Gamma(1 + n)}, \quad (13)$$

$$F(t / \tau_0; 1) \equiv 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^n}{\Gamma(1 + n)}, \quad (14)$$

$$F\left(\frac{t}{\tau_0}; 1\right) \equiv 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{t}{\tau_0} \right)^n}{n!} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (15)$$

as required for the internal consistency of the model. The distribution of relaxation times is

given with the probability (Cole and Cole, 1941),

$$P(s) = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \frac{\sin[(1-c)\pi]}{\cosh(cs) - \cos[(1-c)\pi]}, \quad (16)$$

where $s \equiv \ln(\tau / \tau_0)$, τ describes the distribution of relaxation times and τ_0 describes the peak of relaxation times given in section 2.1. The peak of the relaxation time is associated with the peak d_0 of the grain size distribution. The probability distribution $P(s)$ has the property,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(s) ds = 1. \quad (17)$$

The Cole-Cole equation produces a very broad distribution of relaxation times when c is small (see Figure 2). For example for $c = 0.25$, 72 percent of the relaxation times are included in the range $10^{-3} < \tau / \tau_0 < 10^3$. When c is in the range 0.5-1, the Cole-Cole distribution is similar to a Gaussian distribution. However, the Cole-Cole distribution has a longer tail than the Gaussian distribution when c decreases below 0.5.

3. Deviation from the Linear Model

We show now how to adapt the model of Revil (1999) to a wide range of effective stresses. At high effective stresses (typically > 150 MPa), the experimental data by Niemeijer et al. (2002) show a clear departure from the linear model proposed in Section 2. In the case of these experimental data, the effective stress history is simply,

$$\sigma_{eff}(t) = \sigma_{eff} H(t), \quad (18)$$

where $H(t)$ is the Heaviside or step function ($H(t) = 0$ for $t < 0$ and $H(t) = 1$ for $t \geq 0$) and σ_{eff} is the imposed effective stress. Under this situation, the convolution integral in Eq. (1) yields the following linear compactional response,

$$\phi(t) = \phi_0 [1 - \beta(t) \sigma_{eff} H(t)], \quad (19)$$

$$\phi(t) = \phi_0 \left[1 - \beta \int_0^t F(t/\tau_0; c) \sigma_{eff} H(t) dt \right]. \quad (20)$$

We show now that the previous equation can be modified to account for the observed non-linear behavior of the compactional response at high effective stresses.

3.1. Long-Term Plastic Limit

The long-term limit of the compactional response of the porous aggregate corresponds to time-scales for which the duration of the experiment is much larger than the peak of the distribution of the relaxation times. When $t \gg \tau_0$, the compactional response reaches a linear "plastic" limit (Stephenson et al., 1992),

$$\phi_\infty / \phi_0 = 1 - \beta \sigma_{eff}. \quad (21)$$

The term "plastic" means that the compactional response is irreversible and that time does not appear explicitly into the constitutive rheological law. The previous equation is valid under the assumption that $\beta \sigma_{eff} \ll 1$ (Revil, 2001). In this limit, the compactional response is linear with the effective stress. However, experiments performed at high effective stresses show unambiguously that there is a deviation from linearity (see for example Figure 2b of Niemeijer et al., 2002). We propose to correct this non-linearity by replacing Eq. (21) with the following plastic limit:

$$\phi_\infty = \phi_0 \exp(-\beta \sigma_{eff}), \quad (22)$$

which admits Eq. (21) as a limit when $\beta \sigma_{eff} \ll 1$, so for low effective stress levels ($\ll 100$ MPa).

The first prediction of our model is that the poro-plastic limit of our model is independent on the grain size distribution of the quartz sand. This model prediction is in agreement with the experimental data of Niemeijer et al. (2002, their Figure 2d). Indeed for experiments performed with a wide range of grain sizes (in the range 12-86 μm), the compactional response ϕ_∞ / ϕ_0 was in the very narrow range 0.40-0.48.

The dependence of the compaction coefficient with the temperature is determined using an Arrhenius's law for β (Table 1). Note that β is inversely proportional to the critical stress σ_c that the grain-to-grain contacts can sustain without creeping (Stephenson et al. 1992; Revil 2001). A similar behavior could exist for tectonic faults. We expect that the critical stress σ_c is temperature dependent. Revil (1999) used a linear dependence between this critical stress and the temperature. The dependence between the compaction coefficient β and the temperature can be also fitted with an Arrhenius's law. This Arrhenius's law is calibrated against the data of Niemeijer et al. (2002, their Figure 2c) and Lockner and Evans (1995). The final result is shown in Figure 2 and is reported in Table 1.

3.2. Short-Term Compaction

Like for the long-term limit of compaction, we have to account for the non-linear behavior discussed above for the full compactional response following the application of the stress. Indeed, very high values for the effective stresses were used in the experiments described by Lockner and Evans (1995) and Niemeijer et al. (2002). Therefore we replace Eq. (19) by,

$$\phi(t) = \phi_0 \exp[-\beta(t)\sigma_{eff}] H(t), \quad (23)$$

for $t > 0$ and which admits Eq. (19) in the limit $\beta\sigma_{eff} \ll 1$.

4. Comparison with Experimental Results

We use the experimental data by Niemeijer et al. (2002) to test the transient part of the compaction developed above model. For $t > 0$, the non-linear compactional law is written explicitly as,

$$\phi(t) = \phi_0 \exp \left[-\beta \sigma_{eff} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{nc}}{\Gamma(1+nc)} \right]. \quad (24)$$

To diminish the number of unknown parameters, we use the value of the relaxation time τ_0 directly inferred from equations (5) to (8). These values are reported in Table 3. Then the list of parameters to invert is $\{\phi_0, \beta, c\}$. Equation (24) can be put in a non-linear functional relationship of the form $\mathbf{d} = G(\mathbf{m})$ between the vector of model parameters \mathbf{m} and the vector of porosity data \mathbf{d} ,

$$\mathbf{d} = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_3]^T, \quad (25)$$

$$\mathbf{m} = [\phi_0, \beta, c]^T \quad (26)$$

where T signifies transpose. We use an a priori density probability corresponding to the null information in the range of possible values of the model parameters, which are $\phi_0 \in [0.20; 0.35]$, $\beta \in [0.5 \times 10^{-8} / \text{Pa}; 3.0 \times 10^{-8} / \text{Pa}]$, and $c \in [0; 1]$. The Simplex algorithm (Caceci and Cacheris, 1984) is used to minimize the following least square objective function:

$$\min R = \|G(\mathbf{m}) - \mathbf{d}_o\|^2, \quad (27)$$

where $\|\mathbf{v}\| = (\mathbf{v}^T \mathbf{v})^{1/2}$ denotes the Euclidian (L_2) norm and \mathbf{d}_o is the vector of observed porosity data. We use an a priori model chosen randomly in the previous a priori set of a priori values of the model parameters. Then we determine the mean and the standard deviation of the optimized model parameters resulting from the use of the optimization process. Five hundred terms were considered in the series development involved in Eq. (27).

We obtain a good fit between the optimized model and the experimental data of Niemeijer et al. (2002). The results are reported in Table 4. The porosity ϕ_0 is very close to the initial porosity. This is expected from the small contribution of the poro-elastic contribution (see Appendix A). The compaction coefficient increases with the temperature

according to the Arrhenius law as discussed earlier in this paper and the range of values of the compaction coefficient is consistent with those reported by Revil (2001). Finally, the Cole-Cole exponent is found to be in a narrow range, $c = 0.30 \pm 0.05$. It follows that this range of values appears as a recommended range to model pervasive pressure solution transfer in such materials.

5. Concluding Statements

The model of Revil (1999) is modified using a Cole-Cole distribution for the relaxation times and a non-linear behavior of the compactional law at high effective stresses. The Cole-Cole distribution is characterized by a single (Cole-Cole) exponent c , which accounts for the distribution of the relaxation times. The case $c = 1$ corresponds to a Dirac distribution, which is in turn associated with a very sharp distribution of grain size (e.g., a Gaussian distribution with a very small variance). The use of a Cole-Cole response is intended to account for large grain size distributions in the compactional response of porous aggregates that could result from cataclasis in the early stage of compaction. This modified model was compared to the experimental data obtained by Niemeijer et al. (2002). We found a good agreement between the prediction of the model and the experimental data with $c = 0.30 \pm 0.05$. This broad distribution of relaxation times is explained by the broad distribution of grain sizes observed at the end of these experiments and resulting partly from cataclasis.

This new model has strong implications regarding the dynamics of faults, the compactional response of sandstones in sedimentary basins, and subsidence related to change of the effective stress in oil/gas reservoirs located in sandstones. In addition, it could be used to determine travelling solitary waves along fault planes by generalizing the work of Yang (2002). This model yields very different predictions for the compactional response of porous aggregate when compared to the predictions made with the classical Newtonian viscous law. The latter is however still used by many authors to characterize the compactional response associated with pervasive pressure solution transfer. The present rheological model can be

used to simulate consolidation following fracturation in a fault gouge material like during the ascent of a soliton in a fault plane. We plan to conduct research works in this direction and to compute the electromagnetic activity associated with the formation and the evolution of such thermo-hydromechanical disturbances as shown by Revil et al. (2003) for volcanic events.

Acknowledgement. A. R. is grateful to Bruno Hamelin for his support at CEREGE and to L.M. Cathles for fruitful discussions when he was at Cornell University.

Authors: A. Revil, CNRS-CEREGE, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, Cedex 4, France, revil@cerege.fr; A. Ghorbani and N. Florsch, University Paris VI, Sisyphe, Paris, France A. R. Niemeijer, HPT Laboratory, Faculty of Geosciences, Utrecht University, P.O. Box 80.021, 3508 TA Utrecht, the Netherlands, niemeyer@geo.uu.nl.

Appendix A. Poroelastic Contribution

The total porosity change of the porous aggregate is written as:

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_e + \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_i, \quad (\text{A1})$$

where the first term of the r.h.s. of Eq. (A1) (subscript e) corresponds to the poroelastic contribution and the second term of the r.h.s. of Eq. (A1) (subscript i) corresponds to the (irreversible) compactional response associated with pressure solution. In Biot's theory, the poroelastic contribution to deformation is given by:

$$\left(\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \right)_e = -\beta_e \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} - \alpha \frac{\partial p}{\partial t} \right), \quad (\text{A2})$$

where ϕ is the porosity, σ is the confining pressure and p is the pore fluid pressure. The elastic porosity compressibility β_e and the porosity effective stress coefficient α are defined by,

$$\beta_e = \frac{1}{B} \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{K_u} \right) - \frac{\phi}{K}, \quad (\text{A3})$$

$$\alpha = \frac{\phi / K_f + (\phi - 1 / B)(1 / K - 1 / K_u) / B}{\phi / K - (1 / K - 1 / K_u) / B}, \quad (\text{A4})$$

where B is the Skempton's coefficient, K is the drained bulk modulus, K_u the undrained bulk modulus, and K_f is the bulk modulus of the pore water. A simple analysis of the poro-elastic compactional response indicates that it is much smaller than the PPST response in the experiments by Niemeijer et al. (2002). Typically $\delta\phi / \phi < 5\%$.

References

- Alcantar, N., J. Israelashvili, and J. Boles (2003), Forces and ionic transport between mica surfaces: implications for pressure solution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(7), 1289-1304.
- Caceci, M. S., and W. P. Cacheris (1984), Fitting curves to data, the Simplex algorithm is the answer, *Byte*, 9, 340-362.
- Cole, K. S., and R. H. Cole (1941), Dispersion and adsorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys.*, 9, 341-351.
- Johnson, K.M. and P. Segall (2004), Viscoelastic earthquake cycle models with deep stress-driven creep along the San Andreas fault system, *J. Geophys. Res.*, 109, B10403, doi: 10.1029/2004JB003096.
- Lockner, D., and B. Evans (1995), Densification of quartz powder and reduction of conductivity at 700°C, *J. Geophys. Res.*, 100, 13081-13092.
- Montési, L. G. J. (2004), Controls of shear zone rheology and tectonic loading on postseismic creep, *Journal of Geophysical Research*, 109, B10404, doi: 10.1029/2003JB002925.
- Niemeijer, A. R., and C. J. Spiers (2004), Compaction creep of quartz-muscovite mixtures at 500°C: Preliminary results on the influence of muscovite on pressure solution, in *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current Status and Future Perspectives*, edited by S. De Meer, M. R. Drury, J. H. P. De Bresser, and G. M. Pennock, London, Special Publications, 200, 61-71.
- Niemeijer, A. R., C. J. Spiers, and B. Bos (2002), Compaction creep of quartz sand at 400-600°C: experimental evidence for dissolution-controlled pressure solution, *Earth Planetary Science Letters*, 195, 261-275.
- Renard, F., P. Ortoleva, and J.P. Gratier (1997), Pressure solution in sandstones: influence of clays and dependence on temperature and stress, *Tectonophysics*, 280, 257-266.
- Revil, A., G. Saracco, and P. Labazuy (2003), The volcano-electric effect, *Journal of*

- Geophysical Research*, 108(B5), 2251, doi: 10.1029/2002JB001835.
- Revil, A. (2001), Pervasive pressure solution transfer in a quartz sand, *Journal of Geophysical Research*, 106(B5), 8665-8690.
- Revil, A. (1999), Pervasive pressure-solution transfer: a poro-visco-plastic model, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 255-258.
- Rutter, E. H. (1976), The kinetics of rock deformation by pressure solution, *Philos. Trans., R. Soc. London, Ser. A*, 283, 203-219.
- Skvortsova, Z.N. (2004), Deformation by the mechanism of dissolution-reprecipitation as a form of adsorption plasticization of natural salts, *Colloid Journal*, 66(1).
- Stephenson, L. P., W. J. Plumley, and V. V. Palciauskas (1992), A model for sandstone compaction by grain interpenetration, *J. Sediment. Petrol.*, 62, 11-22.
- Taherian, M.R., W. E. Kenyon, and K. A. Safinya (1990), Measurement of dielectric response of water-saturated rocks, *Geophysics*, 55(12), 1530-1541.
- Yang, X. S. (2002) A mathematical model for Voigt poro-visco-plastic deformation, *Geophys. Res. Lett.*, 29(5), 1066.
- Yang, X. S. (2000) Pressure solution in sedimentary basins: effect of temperature gradient, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 176, 233-243.
- Yasuhara, H., D. Elsworth, and A. Polak (2004), Evolution of permeability in a natural fracture: significant role of pressure solution, *J. Geophys. Res.*, 109, B03204, doi: 10.1029/2003JB002663.
- Yasuhara, H., D. Elsworth, and A. Polak (2003), A mechanistic model for compaction of granular aggregates moderated by pressure solution, *J. Geophys. Res.*, 108(B11), 2530, doi: 10.1029/2003JB002536.

Table 1. Temperature dependence of the Model Parameters

Parameter	Temperature dependence $\wp = \wp_0 \exp(-E_{\wp} / RT)$	
Solubility	$C_0 = 67.6 \text{ kg m}^{-3}$	$E_C = 21.7 \text{ kJ Mol}^{-1}$
Diffusivity	$D_0 = 5.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$E_D = 13.5 \text{ kJ Mol}^{-1}$
Rate constant	$k_+^0 = 31.3 \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$	$E_k = 71.3 \text{ kJ Mol}^{-1}$
Compressibility.	$\beta_0 = 2.6 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$	$E_{\beta} = 17 \text{ kJ Mol}^{-1}$

Table 2. Experiments of Niemeijer et al. (2002)

Run	T (°C)	d (μm)	σ_{eff} (MPa)	ϕ_i	ϕ_f (1)
Cpf3	500	47.1	100	0.2731	0.1271
Cpf4	500	42.9	150	0.2639	0.1051
Cpf5	500	40.5	50	0.2612	0.1660
Cpf6	400	40.9	100	0.2514	0.1536
Cpf7	600	43.2	100	0.3138	0.0970
Cpf8	500	11.7	100	0.3108	0.1465
Cpf9	500	85.9	100	0.2451	0.1032

(1) Porosity at the end of the compaction process

Table 3. Model Prediction of the Experiments of Niemeijer et al. (2002)

Run	Θ_p (Pa s ⁻¹) (1)	Θ_d (Pa s ⁻¹) (1)	Θ (Pa s ⁻¹) (1)	τ (hours) (2)
Cpf3	6.70 10 ⁻¹⁴	1.20 10 ⁻¹⁴	1.02 10 ⁻¹⁴	145
Cpf4	7.36 10 ⁻¹⁴	1.59 10 ⁻¹⁴	1.31 10 ⁻¹⁴	113
Cpf5	7.79 10 ⁻¹⁴	1.89 10 ⁻¹⁴	1.52 10 ⁻¹⁴	97
Cpf6	17.0 10 ⁻¹⁴	9.32 10 ⁻¹⁵	6.02 10 ⁻¹⁵	174
Cpf7	2.31 10 ⁻¹³	2.58 10 ⁻¹⁴	2.32 10 ⁻¹⁴	83
Cpf8	2.70 10 ⁻¹³	7.83 10 ⁻¹³	2.01 10 ⁻¹³	7.4
Cpf9	3.67 10 ⁻¹⁴	1.98 10 ⁻¹⁵	1.88 10 ⁻¹⁵	788

(1) Determined from Equations (6), (7), and (8)

(2) Determined from Eq. (5) and Table 1

Table 4. Results of the Inversion of the Experimental Data from Niemeijer et al. (2002)

Run	ϕ_0	c	β (x 10 ⁻⁸ Pa ⁻¹)
Cpf3	0.276 ± 0.002	0.25 ± 0.01	1.80 ± 0.02
Cpf4	0.257 ± 0.002	0.31 ± 0.01	2.45 ± 0.01
Cpf5	0.266 ± 0.002	0.34 ± 0.01	1.95 ± 0.03
Cpf6	0.262 ± 0.002	0.28 ± 0.01	1.17 ± 0.03
Cpf7	0.313 ± 0.002	0.31 ± 0.01	2.45 ± 0.13
Cpf8	0.308 ± 0.004	0.29 ± 0.01	1.07 ± 0.04
Cpf9	0.256 ± 0.002	0.30 ± 0.01	2.53 ± 0.04

Note: The reported values are the mean and twice the standard deviation of the a posteriori distributions of the model parameters

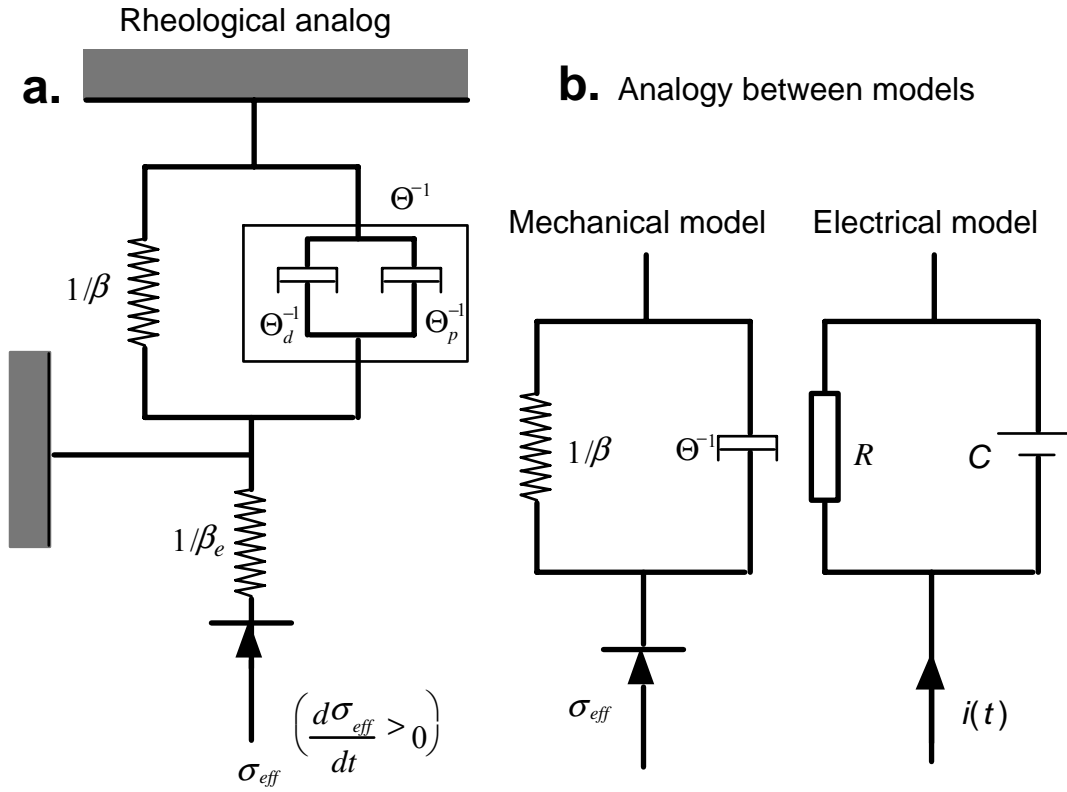


Figure 1. Sketch of the compactional model. **a.** The deformation of a representative elementary volume of a quartz sand follows a linear poro-viscoplastic (Voigt-type) rheological behavior. The springs in parallel with the dashpot represent the plastic (thermostatic) equilibrium state, whereas the dashpots represent the kinetics of PPST at the grain-to-grain contacts (the dashpots "p" and "d" correspond to dissolution/precipitation chemistry and diffusion limited processes, respectively) (modified from Revil, 2001). An additional spring models the poro-elastic response of the medium. **b.** Analogy between a Voigt-type visco-plastic model (a dashpot in parallel with an anelastic spring) and an electrical circuit in which a resistor (R is the resistance) is in parallel with a capacitor (C is the capacitance). Such an electrical model is used to model the induced polarization response of water-saturated porous rocks.

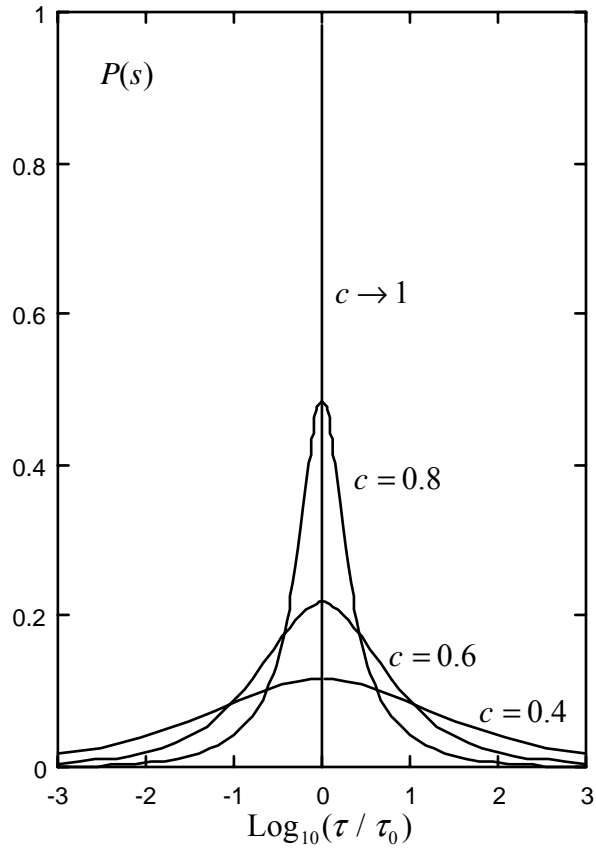


Figure 2. Distribution of relaxation times $P(s)$ where $s \equiv \ln(\tau / \tau_0)$ for various values of the Cole-Cole exponent c . Note that smaller this exponent is, broader the distribution of relaxation times. The case $c = 1$ yields a Dirac distribution. The case $0.5 \leq c \leq 1$ is very similar to a Gaussian distribution. For $c < 0.5$, the Cole-Cole distribution has a longer tail than the Gaussian distribution.

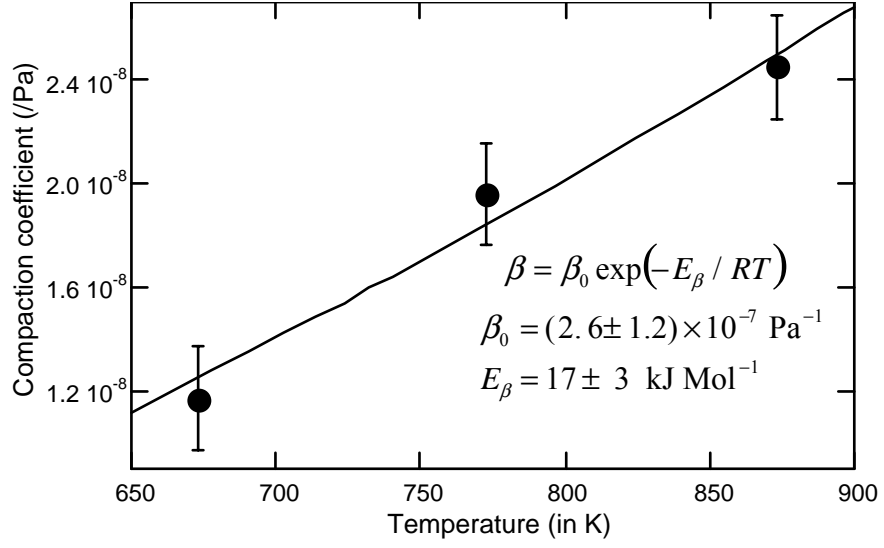


Figure 3. The long-term compaction coefficient β is determined using the plastic equilibrium compactional response of the aggregates and the optimization of the model parameters. The filled circles correspond to the data from Niemeijer et al. (2002) (all runs).

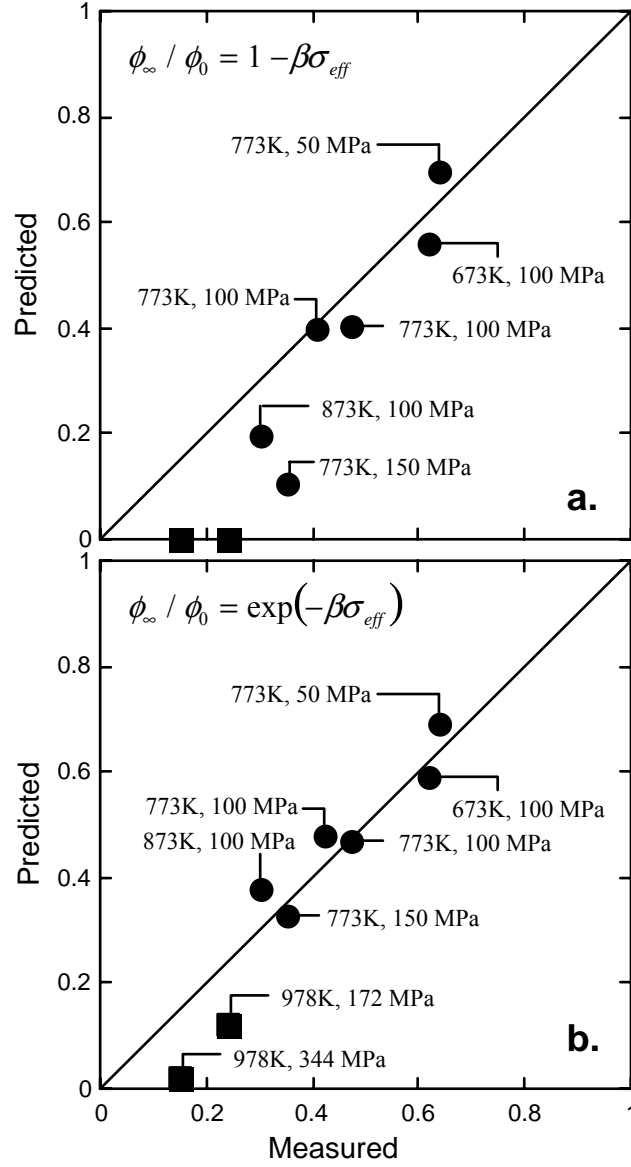


Figure 4. Comparison between the model predictions and laboratory experiments for the long-term compactional response ϕ_{∞} / ϕ_0 of porous aggregates. **a.** Test of the linear relationship. Note the discrepancy between the data and the model at high effective stresses. **b.** Test of the exponential relationship. The experiments cover a broad range of temperatures (400 to 700°C) and effective stresses (50 to 344 MPa) (filled circles: data from Niemeijer et al., 2002; filled squares: data from Lockner and Evans, 1995). Note that the final porosity is relatively independent of the grain size as the samples cover a broad grain size spectrum from 5 to 85 μm .

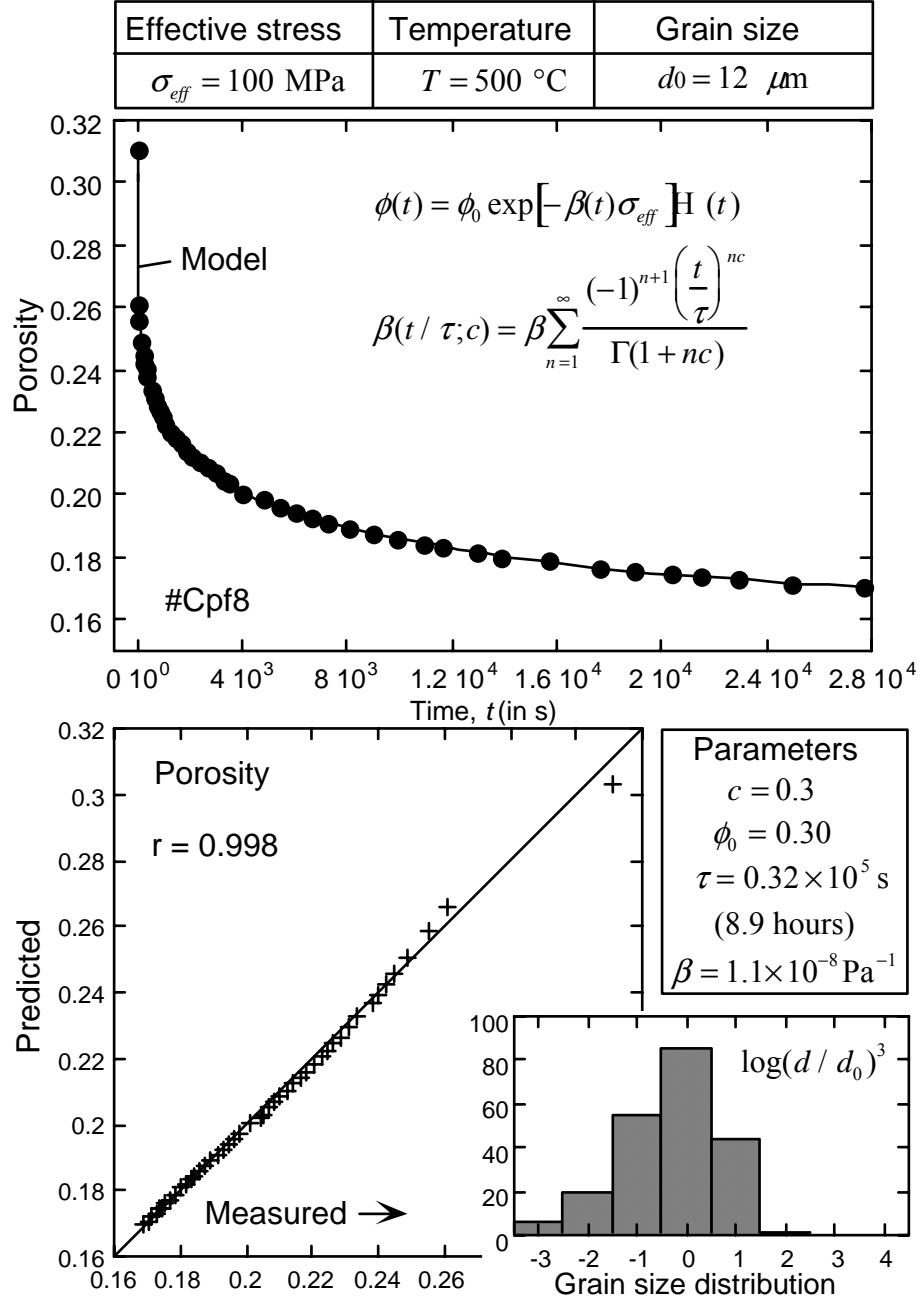


Figure 5. Compaction curve of a quartz aggregate in the initial stage of deformation. Data from Niemeijer et al. (2002) (Run Cpf8, Effective pressure: 100 MPa, mean grain diameter: 12 μm , effective stress 100 MPa, temperature 500 $^\circ\text{C}$, $\phi_i = 0.311$). In this fit, we used 96 terms in the series development in Eq. (11). Note that the value of $c = 0.3$ implies a very broad distribution for the relaxation times that is associated with the broad distribution of grain size. The relaxation time predicted by the model is equal to 7.4 hours.

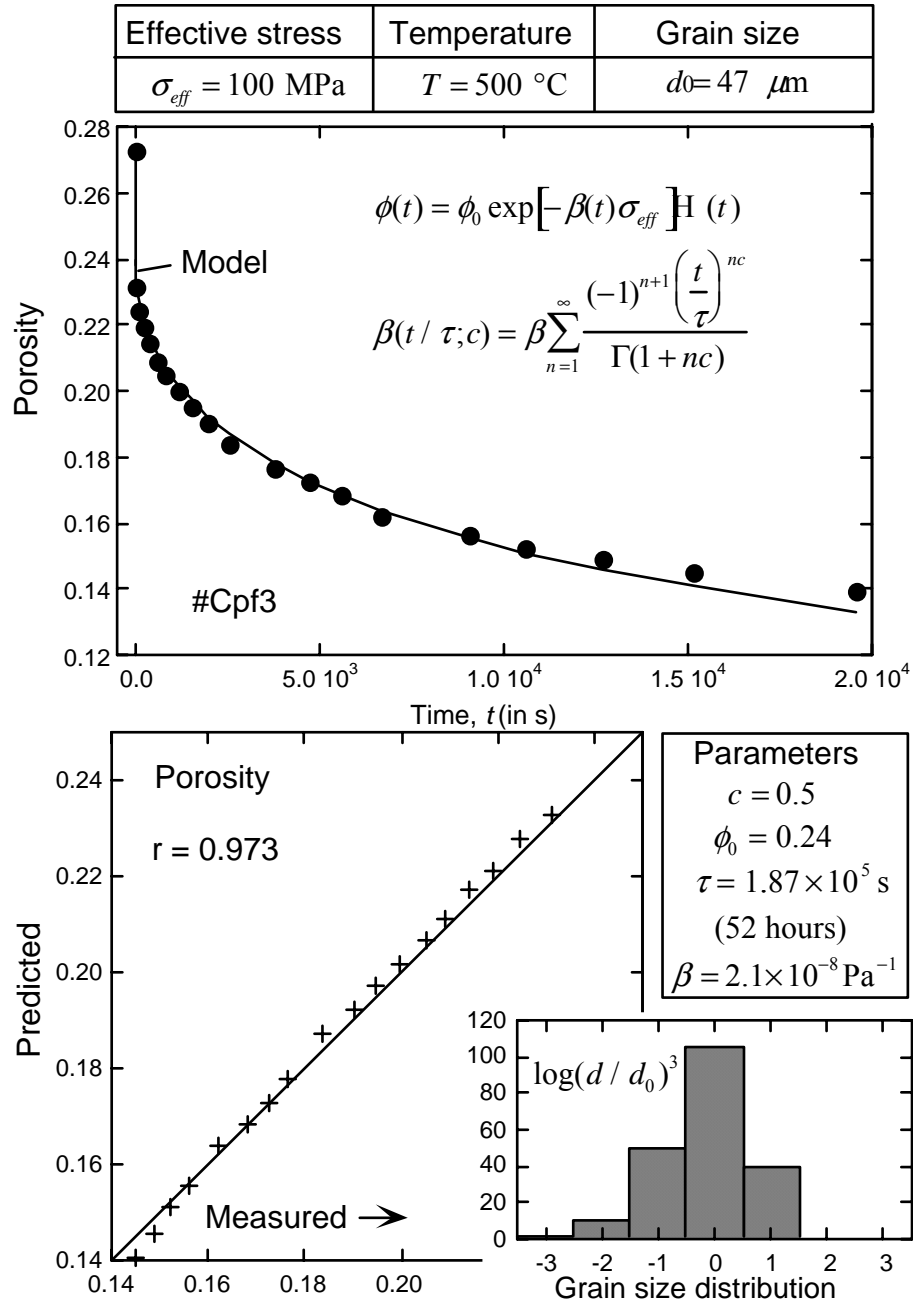


Figure 6. Compaction curve of a quartz aggregate in the initial stage of deformation. Data from Niemeijer et al. (2002) (Run #Cpf3, Effective pressure: 100 MPa, mean grain diameter: 47 μm , effective stress 100 MPa, temperature 500 $^\circ\text{C}$, $\phi_i = 0.273$). In this fit, we used 96 terms in the series development in Eq. (11). The relaxation time predicted by the model is equal to 145 hours.

7.1.2 Conclusions et perspectives

Nous avons utilisé une analogie entre un modèle visco-plastique de type Voigt et un modèle électrique de type circuit RC (résistance en parallèle avec une capacitance). Nous avons adapté le modèle Cole-Cole de distribution des temps de relaxation au problème rhéologique. Ce nouveau modèle a été comparé aux données expérimentales de Niemeijer et al. (2002), les paramètres du modèle ayant été optimisés par une méthode de descente de Simplex.

Les résultats de ces travaux pourraient être appliqués aux phénomènes de fluage affectant les argilites du Callovo-Oxfordien.

Conclusions et perspectives

Le travail effectué pendant ces trois années de thèse nous a permis de mieux comprendre les phénomènes de transport dans les argilites du Callovo-Oxfordien et les bentonites, et notamment les phénomènes diffusifs. Les propriétés de transport macroscopiques de ces milieux dépendent en partie des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution. Nous avons modélisé l'interface minéral/solution des minéraux argileux (kaolinite, illite, smectite) en utilisant un modèle de triple couche électrique. Les paramètres de ce modèle ont été optimisés par la méthode de descente du Simplex. Au niveau des sites de surface, nous avons établi la distinction entre les sites silanols $>\text{Si}-\text{OH}$, aluminols, $>\text{Al}-\text{OH}$, et des groupes $>\text{Si}-\text{O}-\text{Al}<$. Pour les smectites, nous avons tenu compte également du taux de substitutions isomorphiques existant dans la maille cristalline et responsable d'une charge négative permanente à la surface des minéraux. Ce modèle d'interface minéral/solution permet d'estimer la contribution des contre-ions dans la couche de Stern et dans la couche diffuse à la conductivité de surface pour une fréquence de quelques kiloHertz. Dans cette gamme de fréquence, la contribution des contre-ions dans la couche de Stern à la conductivité de surface est prépondérante par rapport à celle dans la couche diffuse. Le modèle de triple couche réalisé permet aussi de calculer les concentrations des contre-ions en excès contenus dans la couche diffuse et dans la couche de Stern. Nous estimons ainsi à plus de 90 % la fraction des contre-ions contenus dans la couche de Stern pour un minéral de smectite quelque soit la force ionique de l'eau porale.

Cependant, le modèle de spéciation doit être étendu au cas multi-ionique, en considérant l'adsorption d'ions divalents comme le calcium Ca^{2+} , le magnésium Mg^{2+} , qui sont des ions majeurs dans la composition de l'eau interstitielle du Callovo-Oxfordien. Les réactions de complexation peuvent aussi inclure des éléments radioactifs comme le césium Cs^+ ou le strontium Sr^{2+} . Le modèle d'interface minéral/solution doit aussi être généralisé afin

d'inclure l'influence de la fréquence sur les propriétés électrochimiques de la triple couche électrique.

Nous avons établi un modèle mécanistique de transport du soluté, du fluide, et de la chaleur en moyennant les équations locales de Nernst-Planck et de Stokes à l'échelle du volume élémentaire représentatif. Pour cela, nous avons utilisé la technique de changement d'échelle de la prise de moyenne volumique. Les équations constitutives supposent que l'état thermodynamique du système reste au voisinage de l'état d'équilibre thermodynamique. Le modèle de transport établi considère une couche diffuse de taille équivalente à celle des pores, et une distribution ionique qui satisfait aux conditions d'équilibre de Donnan. L'eau porale du milieu argileux est localement à l'équilibre thermodynamique avec l'eau interstitielle d'un réservoir fictif. Ce modèle de transport dépend des propriétés texturales et de l'interface minéral/solution. Il est facilement utilisable car il nécessite, dans les conditions isothermes, la connaissance de seulement quatre paramètres clefs : la porosité, le facteur de cimentation (fonction de la forme des grains), la capacité d'échange cationique, et une taille caractéristique des pores. Les équations constitutives tiennent compte de la répartition des contre-ions entre la couche de Stern et la couche diffuse. Le coefficient de partition des contre-ions entre la couche de Stern et la couche diffuse, f_Q , est calculé par le modèle de triple couche électrique. Le modèle de transport établi permet d'obtenir de nouvelles expressions pour la conductivité électrique du milieu, les nombres de Hittorf macroscopiques, le coefficient d'ultrafiltration, et le coefficient de diffusion effectif du sel. Les équations constitutives quantifient les phénomènes de couplage comme l'électroosmose, l'électrofiltration ou le potentiel de membrane dans les conditions non-isothermes. Ces équations sont développées en supposant un milieu rigide, mais elles sont valables pour un milieu déformable. Le modèle de transport a été développé dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, et peut être étendu dans le cas d'une solution porale multi-ionique.

Afin de comparer les prédictions de notre modèle à des données expérimentales, nous avons mesuré en laboratoire, sur toute une gamme de salinité couvrant plus d'un ordre de grandeur, la différence de potentiel électrique due à une perturbation de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Cette différence de potentiel électrique est créée par un gradient de salinité (potentiel de membrane et champ d'électrofiltration dû à la variation de pression osmotique) ou par un gradient de pression hydrostatique (champ d'électrofiltration). Ces perturbations génèrent respectivement dans le milieu poreux argileux un front salin et de pression dont

l'évolution est contrôlée respectivement par une diffusivité ionique et hydraulique. Les prédictions du modèle de transport établi précédemment concernant les diffusivités hydrauliques et ioniques, mais aussi le nombre de Hittorf macroscopique du cation et le coefficient de couplage électrocinétique sont en accord avec les données expérimentales. Le modèle de transport a été associé avec la théorie de la poroélasticité afin de déterminer les diffusivités hydrauliques du front de pression et les diffusivité ioniques du front salin. Les mesures du champ électrique associé aux perturbations hydriques et ioniques suivent deux lois de relaxations. Les diffusivités ioniques et hydrauliques sont déterminées connaissant la longueur de l'échantillon cylindrique et le temps de relaxation du champ électrique macroscopique dû aux perturbations. Les temps de relaxation du champ d'électrofiltration sont beaucoup plus faibles que ceux du potentiel de membrane. Par conséquent, la diffusivité hydraulique est beaucoup plus élevée que la diffusivité ionique (plus de trois ordres de grandeur). Pour une faible force ionique (inférieure à 10^{-2} mol L⁻¹), le potentiel de membrane s'oppose au flux ionique du sel. La diffusivité du sel augmente en fonction de la salinité de l'eau porale car la valeur du potentiel de membrane baisse en amplitude et change de signe. La diffusivité hydraulique est relativement insensible au champ d'électrofiltration, mais dépend des caractéristiques intrinsèques du matériau, c'est-à-dire de la perméabilité intrinsèque et de la compressibilité du milieu poreux. La mesure du champ électrique associé aux perturbations de salinité ou de pression apparaît comme une nouvelle approche non-intrusive permettant de déterminer les diffusivités hydrauliques ou ioniques. D'après les valeurs obtenues pour la diffusivité du sel, le coefficient de couplage électrocinétique, et le nombre de Hittorf macroscopique du cation, nous pouvons affirmer que, pour les argilites du Callovo-Oxfordien, les propriétés membranaires deviennent importantes pour une force ionique inférieure ou égale à 3×10^{-2} mol L⁻¹. Pour les conditions in situ à Bure, les argilites du Callovo-Oxfordien ont des propriétés membranaires importantes (coefficient de chimio-osmose proche de 0,8 et nombre de Hittorf macroscopique proche de 0,6).

Au niveau du laboratoire, il serait intéressant de placer un réseau d'électrodes en or ou en argent sur des échantillons d'argilites cylindriques de plus grande taille, ou sur des cuves en plexiglas remplies de bentonite, afin de visualiser, en deux ou trois dimensions, l'avancée d'un front de salinité et de pression. Le modèle de transport devra intégrer l'anisotropie de la perméabilité et des coefficients de diffusion effectifs. Le signal électrique pourra ensuite être inversé via les algorithmes de microtomographie électrique appliqués en imagerie médicale pour l'électroencéphalographie en incorporant l'information de résistivité électrique. L'utilisation des signaux électriques et du modèle de transport pour caractériser les propriétés

de transport du milieu pourra être aussi envisagée à l'échelle de la couche du Callovo-Oxfordien, en calant les profils de concentration et de pression mesurés in situ.

Les prédictions de notre modèle de transport macroscopique associé avec le modèle de triple couche électrique sont en accord avec les données expérimentales de Malusis et Shackelford (2002a). Celles-ci concernent la variation du coefficient de diffusion effectif du sel et du coefficient de chimio-osmose en fonction de la force ionique moyenne d'une bentonite sodique. Les prédictions de l'association des deux modèles sont compatibles avec les données expérimentales de Muurinen et al. (1989) et de Molera et al. (2003) concernant l'évolution du coefficient de diffusion effectif du chlore 36 en fonction de la compaction de la bentonite MX-80 et de la force ionique de son eau porale. Dans ce dernier cas, le potentiel de membrane est négligeable car l'introduction d'un traceur ionique n'induit pas de saut significatif de la force ionique. Les paramètres du modèle de transport utilisés sont la capacité d'échange cationique et le facteur de cimentation. Les valeurs utilisées sont caractéristiques des smectites. La porosité accessible à la diffusion des ions et intervenant dans l'expression du facteur de formation électrique rendant compte de la topologie du milieu poreux est une porosité effective. Celle-ci correspond à la porosité totale moins la fraction des pores attribuée aux molécules d'eau adsorbées à la surface pore/minéral. Les molécules d'eau sont adsorbées à la surface pore/minéral par des liaisons hydrogènes et ont une épaisseur équivalente à deux fois le diamètre d'une molécule d'eau. Ces dernières forment une porosité liée. Pour une faible force ionique (force ionique inférieure à 10^{-2} mol L⁻¹), le coefficient de diffusion effectif des traceurs cationiques est beaucoup plus élevé que celui des traceurs anioniques à cause de l'important excès de cations dans la couche diffuse. Le coefficient de diffusion effectif des traceurs ioniques baisse aussi lorsque la porosité diminue car le facteur de formation électrique augmente. Dans le modèle de transport nous avons considéré le coefficient de partition variable en fonction de la force ionique du milieu.

Le modèle devra aussi être affiné à propos de la détermination de la porosité effective. Nous pourrions, en effet, distinguer les macropores, mésopores, micropores et les contributions respectives des surfaces spécifiques situées sur les faces basales et latérales des minéraux argileux sur la porosité liée. La prochaine étape consistera aussi à prédire et à comparer avec les données expérimentales le coefficient de diffusion effectif d'ions divalents à l'état de trace ou sous un gradient de force ionique comme le strontium Sr²⁺, le calcium Ca²⁺, ou le sulfate SO₄²⁻. La comparaison aux déterminations expérimentales pourra aussi s'appliquer pour le coefficient de diffusion effectif d'ions monovalents comme le césium Cs⁺,

le rubidium Rb^+ , ou l'iode I^- . La généralisation du modèle de transport et du modèle de triple couche électrique au cas multi-ionique est ainsi primordiale. Il faudra aussi intégrer les équations constitutives dans un code de calcul par éléments finis.

Enfin, la question se pose de savoir quel modèle rhéologique prendre pour quantifier la déformation des milieux argileux. Dans le cas des échantillons utilisés en laboratoire et pour les déformations infinitésimales, nous avons considéré une rhéologie purement poroélastique. Pour des déformations très longues, nous avons réfléchi à un modèle viscoplastique de type Voigt généralisé (avec une distribution de type Cole-Cole pour les temps de relaxation). Pour la bentonite, le modèle CamClay généralisé proposé par Gajo et Loret (2003) pourrait être utilisé dans ce but.

Annexe 1

La couche diffuse

Ce chapitre présente les solutions respectives du potentiel électrostatique situé dans la couche diffuse et intervenant dans l'équation de Poisson-Boltzmann. Nous déterminons aussi la densité surfacique de charge dans la couche diffuse.

A.1 Modèle de Gouy-Chapman

Une surface solide plane et chargée est immergée dans un électrolyte. Le potentiel électrostatique φ (en V), situé dans un milieu diélectrique constitué par un ensemble de charges (les ions) à l'interface solide/liquide, obéit à l'équation de Poisson :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \cdot (-\varepsilon \nabla \varphi) = \rho, \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (\text{A.3})$$

où \mathbf{D} est le déplacement diélectrique (en C m^{-2}), ρ est la densité volumique de charge électrique (en C m^{-3}), et ε représente la constante diélectrique du milieu (en F m^{-1}). Dans la couche diffuse la permittivité du milieu est supposée égale à la permittivité de l'eau, c'est-à-dire $\varepsilon = \varepsilon_f$. La concentration C_i (en mol L^{-1}) d'un ion i à la proximité de la surface suit la statistique de Boltzmann dans les électrolytes dilués (de force ionique inférieure à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; Revil, 1995) :

$$C_i = C_i^0 \exp(-z_i e \varphi / k_b T), \quad (\text{A.4})$$

avec C_i^0 la concentration des ions dans l'électrolyte libre, loin de la surface (lorsque $\varphi_\infty = 0$), et z_i sa valence. La densité volumique de charge près de la surface est définie par :

$$\rho = \sum_i e z_i C_i. \quad (\text{A.5})$$

En considérant une variation mono-dimensionnelle du potentiel électrostatique φ et en incorporant les équations (A.4) et (A.5) dans l'équation (A.3), nous obtenons l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i e z_i C_i^0 \exp(-z_i e \varphi / k_b T). \quad (\text{A.6})$$

D'après l'approximation de Debye-Hückel, le potentiel électrostatique φ a une faible amplitude, donc $z_i e \varphi \ll k_b T$, et l'équation (A.6) devient, d'après le développement limité au premier ordre de la fonction exponentielle :

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\sum_i e z_i C_i^0 - \sum_i e^2 z_i^2 C_i^0 \varphi / k_b T \right). \quad (\text{A.7})$$

La condition d'électroneutralité dans l'électrolyte libre stipule :

$$\sum_i e z_i C_i^0 = 0, \quad (\text{A.8})$$

ainsi l'équation (A.7) est simplifiée :

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\sum_i e^2 z_i^2 C_i^0 \varphi / k_b T \right), \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \kappa^2 \varphi, \quad (\text{A.10})$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i z_i^2 C_i^0}{\varepsilon k_b T}}, \quad (\text{A.11})$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2Ie^2}{\varepsilon k_b T}}. \quad (\text{A.12})$$

Le paramètre κ est le paramètre de Debye-Hückel. L'inverse de κ , κ^{-1} est connu sous le nom de "longueur de Debye" (en m). La longueur de Debye est inversement proportionnelle à la force ionique du milieu. L'épaisseur de la couche diffuse correspond à environ deux fois la longueur de Debye (Hunter, 1981), et diminue fortement avec la concentration et la valence des ions compensateurs. Les ions compensateurs sont les contre-ions, généralement les cations dans le cas des argiles. Leur concentration, en excès par rapport à celle de l'électrolyte libre, diminue très rapidement avec la distance minéral/solution (Fig. A.1), avant d'atteindre la concentration dans l'électrolyte libre. Les co-ions, c'est-à-dire les anions en général pour les argiles, sont déficitaires dans la couche diffuse. L'épaisseur de la couche diffuse augmente avec la température car l'agitation thermique est plus élevée.

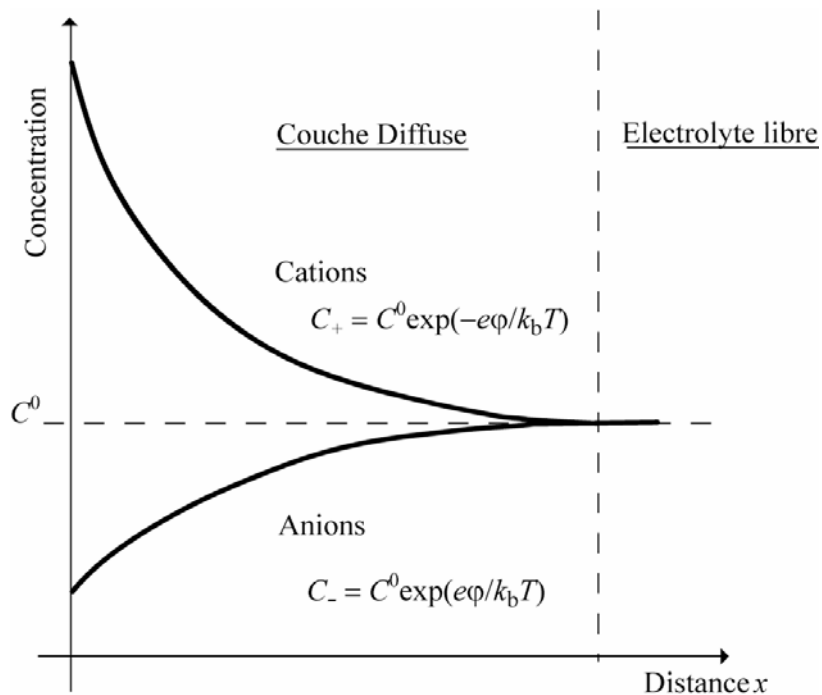


Fig. A.1 – Profils de concentration des cations et anions monovalents dans la couche diffuse.

Dans le cas où le potentiel électrostatique à la surface du minéral ($x = 0$) est de faible amplitude, c'est-à-dire $\varphi_{x=0} < 25,7 \text{ mV}/z_i$, la relation suivante (modèle de Bikerman; Morimoto, 1973) est solution de l'équation (A.9) :

$$\varphi = \varphi_{x=0} \exp(-\kappa x). \quad (\text{A.13})$$

Le potentiel électrostatique φ décroît plus rapidement dans la couche diffuse lorsque la force ionique augmente.

L'équation de Poisson-Boltzmann, c'est-à-dire l'équation (A.6) peut être résolue dans la couche diffuse en considérant la condition d'électroneutralité dans l'électrolyte libre et les conditions aux frontières pour le potentiel électrostatique. Les conditions aux frontières sont les suivantes :

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \varphi = 0, \quad (\text{A.14})$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{d\varphi}{dx} = 0. \quad (\text{A.15})$$

En multipliant les termes de l'équation (A.6) par $2d\varphi/dx$ et en intégrant les termes de part et autre, nous obtenons :

$$\left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2k_b T}{\varepsilon} \sum_i C_i^0 [\exp(-z_i e \varphi / k_b T) - 1]. \quad (\text{A.16})$$

Dans le cas d'un électrolyte symétrique, $C_+^0 = C_-^0 = C^0$ et $z_+ = -z_- = z$, et par conséquent, l'équation (A.16) devient :

$$\left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{4k_b T C^0}{\varepsilon} [\cosh(z e \varphi / k_b T) - 1]. \quad (\text{A.17})$$

Sachant que $\cosh p = 2 \sinh^2 p / 2 + 1$ et en utilisant l'équation (A.17),

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8k_b T C^0}{\varepsilon}} \sinh(z e \varphi / 2k_b T), \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{2\kappa k_b T}{ze} \sinh(z e \varphi / 2k_b T). \quad (\text{A.19})$$

Le potentiel électrostatique solution de l'équation de Poisson-Boltzmann est décrit par la relation :

$$\varphi = \frac{2k_b T}{ze} \left[\frac{1 + \tanh\left(\frac{ze\varphi_{x=0}}{4k_b T}\right) \exp(-\kappa^{-1}x)}{1 - \tanh\left(\frac{ze\varphi_{x=0}}{4k_b T}\right) \exp(-\kappa^{-1}x)} \right]. \quad (\text{A.20})$$

La densité surfacique de charge σ_d (en C m⁻²) dans la couche diffuse est définie par :

$$\sigma_d = \int_0^\infty \rho dx. \quad (\text{A.21})$$

Or, d'après l'équation (A.3) :

$$\rho = -\varepsilon \frac{d^2 \varphi}{dx^2}, \quad (\text{A.22})$$

alors l'équation (A.21) devient :

$$\sigma_d = -\varepsilon \int_0^\infty \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx, \quad (\text{A.23})$$

$$= \varepsilon \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}. \quad (\text{A.24})$$

En incluant l'équation (A.18) dans l'équation (A.24), nous obtenons :

$$\sigma_d = -\sqrt{8\varepsilon k_b T C^0} \sinh(ze\varphi_{x=0} / 2k_b T). \quad (\text{A.25})$$

Annexe 2

Les équations constitutives dans un milieu non chargé

Dans ce chapitre, nous établissons un modèle de transport macroscopique applicable pour un milieu poreux non chargé, dans les conditions isothermes, d'après les lois de Fick, d'Ohm, et de Darcy. Nous montrons que le modèle de transport de Revil et Leroy (2004) correspond aux équations établies pour un milieu non chargé en prenant une capacité d'échange cationique nulle.

A.2 Modèle de transport dans un milieu poreux non chargé

Les coefficients propres, dans le cas d'un milieu poreux homogène, rigide, isotrope, d'une solution porale idéale, et dans les conditions isothermes, sont constitués par les coefficients de diffusion effectifs des ions i D_{ei} (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), la conductivité électrique σ (en S m^{-1}), et la perméabilité intrinsèque k (en m^2). Ces coefficients relient les perturbations aux flux résultants. Les perturbations sont les gradients de potentiel chimique μ_i (en J mol^{-1}), de potentiel électrique ψ (en V), et de pression fluide p (en Pa). Les flux résultants sont les flux des ions i \mathbf{J}_i (en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), la densité de courant électrique \mathbf{J} (en A m^{-2}), et la vitesse de Darcy \mathbf{U} (en m s^{-1}).

Nous considérons un électrolyte binaire symétrique. Le flux $\mathbf{J}_{(\pm)}$ des cations et anions est la somme du flux électrodiffusif $\mathbf{J}_{(\pm)}^{ed}$ et d'un terme lié au flux du fluide interstitiel \mathbf{U} (en m s^{-1}) (Yeung et Mitchell, 1993) :

$$\mathbf{J}_{(\pm)} = \mathbf{J}_{(\pm)}^{ed} + C_{(\pm)} \mathbf{U}, \quad (\text{A2.1})$$

avec $C_{(\pm)}$ la concentration des ions dans le milieu (en mol L^{-1}). Dans les milieux poreux non chargés, un gradient de pression hydrostatique crée uniquement un flux du fluide décrit par la loi de Darcy :

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\eta_f} \nabla p, \quad (\text{A2.2})$$

avec η_f la viscosité dynamique du fluide (en Pa s). Le système matriciel correspondant au modèle de transport macroscopique à l'état stationnaire, pour les solutés, les cations (+) et les anions (-), et le solvant, se présente donc sous la forme d'après les considérations sur les coefficients propres et d'après les équations (A2.1) et (A2.2) :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_{(+)} \\ \mathbf{J}_{(-)} \\ \mathbf{J} \\ \mathbf{U} \end{bmatrix} = -\mathbf{M} \begin{bmatrix} \nabla \mu_{(+)} \\ \nabla \mu_{(-)} \\ \nabla \psi \\ \nabla p \end{bmatrix}, \quad (\text{A2.3})$$

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{D_{e(+)}C_{(+)}}{k_b T} & 0 & M_{13} & C_{(+)} \frac{k}{\eta_f} \\ 0 & \frac{D_{e(-)}C_{(-)}}{k_b T} & M_{23} & C_{(-)} \frac{k}{\eta_f} \\ M_{31} & M_{32} & \sigma & M_{34} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}, \quad (\text{A2.4})$$

où \mathbf{M} est la matrice de couplage dépendant des propriétés intrinsèques du milieu, k_b la constante de Boltzmann, et T la température (en K). Les coefficients de couplage M_{12} et M_{21} sont nuls, car l'eau porale est supposée suffisamment diluée (force ionique inférieure à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; Newman, 1967) pour éviter les interactions par diffusion des cations et anions.

Les coefficients M_{13} et M_{23} peuvent être facilement déterminés pour un milieu poreux non chargé. En effet, les flux ioniques dus à un gradient de potentiel électrique (électrodialyse) sont déterminés par :

$$\mathbf{J}_{(+)}^e = -M_{13} \nabla \psi, \quad (\text{A2.5})$$

$$\mathbf{J}_{(-)}^e = -M_{23} \nabla \psi. \quad (\text{A2.6})$$

Dans un électrolyte, la quantité de cations ou d'anions monovalents migrant par unité de surface et de temps sous l'action d'un champ électrique macroscopique est calculée par :

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)}^e = C_{(\pm)} \mathbf{v}_{(\pm)}, \quad (\text{A2.7})$$

avec $\mathbf{v}_{(\pm)}$ la vitesse des ions dans l'électrolyte (en m s^{-1}). Elle est reliée à la mobilité ionique $\beta_{(\pm)}$ dans l'électrolyte par la relation suivante :

$$\mathbf{v}_{(\pm)} = -(\pm 1) \beta_{(\pm)} \nabla \psi. \quad (\text{A2.8})$$

En associant les équations (A2.6) et (A2.7) nous obtenons :

$$\bar{\mathbf{J}}_{(\pm)}^e = -(\pm 1) \beta_{(\pm)} C_{(\pm)} \nabla \psi, \quad (\text{A2.9})$$

A l'échelle du milieu poreux, les flux ioniques dus au gradient de potentiel électrique sont corrigés par le facteur de formation électrique. Ainsi, l'équation (A2.8) devient :

$$\mathbf{J}_{(\pm)}^e = -(\pm 1) \frac{\beta_{(\pm)} C_{(\pm)}}{F} \nabla \psi. \quad (\text{A2.10})$$

$$M_{13} = \frac{\beta_{(+)} C_{(+)}}{F}, \quad (\text{A2.11})$$

$$M_{23} = -\frac{\beta_{(-)} C_{(-)}}{F}. \quad (\text{A2.12})$$

Dans le chapitre 2, nous avons exprimé le coefficient de diffusion effectif des ions $D_{e(\pm)}$ dans un milieu poreux non chargé ainsi que leur conductivité électrique $\sigma_{(\pm)}$ en fonction de la mobilité ionique $\beta_{(\pm)}$, suivant les équation (2.25) et (2.28). A l'aide de ces équations, nous pouvons établir une relation entre le coefficient de diffusion effectif et la conductivité électrique des ions :

$$D_{e(\pm)} = \frac{\sigma_{(\pm)} k_b T}{e^2 C_{(\pm)}}. \quad (\text{A2.13})$$

En remplaçant le coefficient de diffusion effectif et la mobilité ionique par leurs relations en fonction de la conductivité électrique des ions, nous obtenons l'expression suivante pour la matrice de couplage \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{(+)}}{e^2} & 0 & \frac{\sigma_{(+)}}{e} & C_{(+)} \frac{k}{\eta_f} \\ 0 & \frac{\sigma_{(-)}}{e^2} & -\frac{\sigma_{(-)}}{e} & C_{(-)} \frac{k}{\eta_f} \\ M_{31} & M_{32} & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}. \quad (\text{A2.14})$$

La densité de courant \mathbf{J} est définie par :

$$\mathbf{J} = e(\mathbf{J}_{(+)} - \mathbf{J}_{(-)}). \quad (\text{A2.15})$$

L'équation (A2.15) impose $M_{13} = M_{31}$ et $M_{23} = M_{32}$. La matrice de couplage \mathbf{M} s'écrit par conséquent :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{(+)}}{e^2} & 0 & \frac{\sigma_{(+)}}{e} & C_{(+)} \frac{k}{\eta_f} \\ 0 & \frac{\sigma_{(-)}}{e^2} & -\frac{\sigma_{(-)}}{e} & C_{(-)} \frac{k}{\eta_f} \\ \frac{\sigma_{(+)}}{e} & -\frac{\sigma_{(-)}}{e} & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}. \quad (\text{A2.16})$$

Dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique, $C_{(+)} = C_{(-)} = C_f$ avec C_f la salinité. Les perturbations sont exercées à l'extérieur du milieu poreux. Ainsi, $\mu_{(+)} = \mu_{(-)} = \mu_f$. Nous considérons ici un gradient de pression osmotique dû à la différence de salinité entre les deux réservoirs entourant le milieu poreux. Celui-ci peut être déterminé par la loi de van't Hoff. Dans le cas d'un sel monovalent, comme NaCl, et de solutions diluées (salinité inférieure à 1 mol L⁻¹; Fritz, 1986), la loi de van't Hoff (Katchalsky et Curran, 1965) s'écrit, pour le gradient de pression osmotique $\nabla \pi$ (en Pa m⁻¹) :

$$\nabla \pi = 2k_b T \nabla C_f. \quad (\text{A2.17})$$

D'après l'équation (2.32) et l'équation (A2.17), le gradient de pression osmotique peut être exprimé en fonction du gradient de potentiel chimique du sel :

$$\nabla \pi = 2C_f \nabla \mu_f. \quad (\text{A2.18})$$

Le gradient de pression osmotique est, dans ce cas, directement relié au gradient de potentiel chimique du sel. Le gradient de pression hydrostatique appliqué au milieu poreux est un gradient de pression hydrostatique effectif \bar{p} incorporant la pression osmotique π :

$$\bar{p} = p + \pi, \quad (\text{A2.19})$$

$$p = \bar{p} - \pi. \quad (\text{A2.20})$$

D'après l'équation (A2.18), l'expression de la pression hydrostatique devient :

$$p = \bar{p} - 2C_f \nabla \mu_f. \quad (\text{A2.21})$$

En incorporant l'expression (A2.21) dans le système matriciel reliant les forces et les flux thermodynamiques, nous trouvons l'expression de la matrice de couplage \mathbf{M}' suivante :

$$\mathbf{M}' = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{(+)}}{e^2} & 0 & \frac{\sigma_{(+)}}{e} & C_f \frac{k}{\eta_f} \\ 0 & \frac{\sigma_{(-)}}{e^2} & -\frac{\sigma_{(-)}}{e} & C_f \frac{k}{\eta_f} \\ \frac{\sigma_{(+)}}{e} & -\frac{\sigma_{(-)}}{e} & \sigma & 0 \\ C_f \frac{k}{\eta_f} & C_f \frac{k}{\eta_f} & 0 & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}. \quad (\text{A2.22})$$

En utilisant l'expression suivante correspondant à la définition des potentiels électrochimiques :

$$\tilde{\mu}_{(\pm)} = \mu_f + (\pm 1)e\psi, \quad (\text{A2.23})$$

nous retrouvons l'expression de la matrice de couplage \mathbf{L} de Revil et Leroy (2004), lorsque la capacité d'échange cationique est nulle :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_{(+)} \\ \mathbf{J}_{(-)} \\ \mathbf{U} \end{bmatrix} = -\mathbf{L} \begin{bmatrix} \nabla \tilde{\mu}_{(+)} \\ \nabla \tilde{\mu}_{(-)} \\ \nabla \bar{p} \end{bmatrix}, \quad (\text{A2.24})$$

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{(+)}}{e^2} & 0 & C_f \frac{k}{\eta_f} \\ 0 & \frac{\sigma_{(-)}}{e^2} & C_f \frac{k}{\eta_f} \\ C_f \frac{k}{\eta_f} & C_f \frac{k}{\eta_f} & \frac{k}{\eta_f} \end{bmatrix}. \quad (\text{A2.25})$$

Bibliographie

- Abd-El-Aziz, M. H., Taylor, S. A. (1965), Simultaneous flow of water and salt through unsaturated porous media, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29, 141-143.
- Adler, P. M., Jacquin, C. G., Quibier, J. A. (1990), Flow in simulated porous media, *International Journal of Multiphase flow*, 16, 691-712.
- Ahmad, M. U. (1963), A laboratory study of streaming potentials, *Geophysical Prospecting*, 12, 49-64.
- Alkafeef, S. F., Gochin, R. J., Smith, A. L. (1999), Measurement of the electrokinetic potential at reservoir rock surfaces avoiding the effect of surface conductivity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, (2-3), 263-270.
- ANDRA (2005a) Dossier 2005 argile – Synthèse – Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. Rapport Andra C.RP.ADP.04.0002.
- ANDRA (2005b) Dossier 2005 argile – Tome – Architecture et gestion du stockage géologique. Rapport ANDRA C.RP.ADP.04.0001
- ANDRA (2005d) Dossier 2005 argile – Tome – Evaluation de sûreté du stockage géologique. Rapport ANDRA C.RP.ADSQ.04.0022.
- ANDRA (2005e) Dossier 2005 – Référentiel de connaissance et modèle d'inventaire des colis de déchets à haute activité et à vie longue. Rapport ANDRA C.RP.AHVL.04.0006
- ANDRA (2005h) Dossier 2005 argile – Référentiel du site de Meuse/Haute-Marne. Rapport ANDRA C.RP.ADS.04.0022
- Archie, G. E. (1942), The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Amer. Inst. Min. Metallurg. Petr. Eng.*, 146, 54-62.
- Avena, M. J., et De Pauli, C. P. (1996), Modeling the interfacial properties of an amorphous aluminosilicate dispersed in aqueous NaCl solutions, *Colloids and Surfaces*, 118, 75-87.
- Avena, M. J., et De Pauli, C. P. (1998), Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 195-204.
- Bourg, I. C., Bourg, A. C. M., Sposito, G. (2003), Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review, *Journal of Contaminant Hydrology*, 61, 293-302.
- Bradbury, M. H., et Baeyens, B. (1999), Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-Montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 325-336.

- Brouard, C., Melkior, T., Motellier, S., Berne, P., Thoby, D., Yahiaoui, S., Alincant, D., Alberto, J. C. (2004), Projet GL – Migration de radionucléides dans la bentonite MX80, Rapport d'étude C.RP.3CEA.04.002.
- Buff, F. P., et Goel, N. S. (1969), Electrostatics of Diffuse Anisotropic Interfaces. I. Planar Layer Model, *Journal of Chemical Physics*, 51, 4983-4996.
- Caceci, M., et Cacheris, W. P. (1984), Fitting curves to data. The simplex algorithm is the answer, *Byte*, 9, 340-362.
- Chapman, D. L. (1913), A Contribution to the Theory of Electrocapillarity, *Phil. Mag.*, 25, 475-481.
- Chapuis, R. P., Lavoie, J., Girard, D. (1992), Design, construction, performance, and repair of the soil-bentonite liners of two lagoons, *Canadian Geotechnical Journal*, 29(4), 638-649.
- Chatterji, S. (2004), Ionic diffusion through thick matrices of charged particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (1), 186-191.
- Choi, J.-W., et Oscarson, D. W. (1996), Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite, *Journal of Contaminant Hydrology*, 22, 189-202.
- Coelho, D., Shapiro, M., Thovert, J. F., et Adler, P. M. (1996), Electroosmotic Phenomena in Porous Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, 169-190.
- Conca, J. L., et Wright, J. (1990), Diffusion coefficients in gravel under unsaturated conditions, *Water Resources Research*, 26(5), 1055-1066.
- Crank, J. (1975), *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press.
- D'Appolonia, D. J. (1985), Soil-bentonite slurry trench cutoffs, *Journal of the Geotechnical Engineering Division, ASCE* 106(4), 399-417.
- De Groot, S. R., et Mazur, P. (1962), *Non-equilibrium thermodynamics*, Amsterdam: North-Holland.
- Desner, L. (1963), Electrokinetic phenomena in charged microcapillaries, *Journal of Physical Chemistry*, 67, 1635-1641.
- Donnan, F. (1924), The theory of membrane equilibria, *Chemical Reviews*, 1, 73-90.
- Dutt, G.R., Low, P.F. (1962), Diffusion of alkali chlorides in clay-water systems, *Soil Science*, 93, 233-240.
- Elrick, D. E., Smiles, D. E., Baumgartner, N., Groenevelt, P. H. (1976), Coupling phenomena in saturated homo-ionic montmorillonite: I. Experimental, *Soil Science Society of America Journal*, 40, 490-491.

- Eriksen, T. E., Jacobsson, A. (1984), Diffusion in clay. Experimental techniques and theoretical models, KBS TR 84-05, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden.
- Eriksen, T. E. , M. Jansson, et M. Molera (1999), Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite, *Engineering Geology*, 54 (1-2) (1999) 231-236.
- Escoffier, S., Homand, F., Giraud, A. (2000), Perméabilité et coefficient de Biot des argilites de MHM, dans "Recherches pour le Stockage des Déchets Radioactifs à Haute Activité et à Vie Longue, Bilan des Etudes et Travaux 2000", édité par l'ANDRA, 206-216.
- Fitts, D. D. (1962), Nonequilibrium thermodynamics, New York: McGraw-Hill.
- Fritz, S.J. (1986), Ideality of clay membranes in osmotic processes: a review, *Clays and Clay Minerals*, 34(2), 214-223.
- Gairon, S., et Swartzendruber, D. (1975), Water flux and electrical potentials in water-saturated bentonite, *Proceedings Soil Science Society of America*, 39 (5), 811-817.
- Gajo, A., Loret, B. (2003), Finite element simulations of chemo-mechanical coupling in elastic-plastic homoionic expansive clays, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 192, (31-32), 3489-3530.
- Garcia-Gutiérrez, M., Cormenzana, J. L., Missana, T., et Mingarro, M. (2004), Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and ^{36}Cl in compacted FEBEX bentonite, *Applied Clay Science*, 26 (1-4), 65-73 .
- Gasc-Barbier, M., Chanchole, S., et Bérest, P. (2004), Creep behavior of Bure clayey rock, *Applied Clay Science*, 26, 449-458.
- Gouy, G. (1910), Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique Théorique Appliquée*, 4(9), 457-468.
- Grahame, D. C. (1947), The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chemical Reviews*, 41, 441–501.
- Gray, D. H. (1966), Coupled flow phenomena in clay-water system, DPhil dissertation, University of California, Berkeley.
- Greenberg, J. A. (1971), Diffusional flow of salt and water in soils, DPhil dissertation, University of California, Berkeley.
- Grim, R.E. (1968), *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, NY, 2nd edition.
- Groenevelt, P. H., Bolt, G. H. (1969), Non-equilibrium thermodynamics of soil-water system, *Journal of Hydrology*, 7, 358-388.
- Groos, R. J., et Osterle, J. F. (1968), Membrane Transport Characteristics of Ultrafine Capillaries, *Journal of Chemical Physics*, 49, 228-234.

- Heister, K., Kleingeld, P. J., Keijzer, T. J. S., Loch, J. P. G. (2005a), A new laboratory set-up for measurements of electrical, hydraulic, and osmotic fluxes in clays, *Engineering Geology*, 77 (3-4), 295-303
- Heister, K., Kleingeld, P. J., Keijzer, T. J. S., Loch, J. P. G. (2005b), Quantifying the effect of membrane potential in chemical osmosis across bentonite membranes by virtual short-circuiting, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (1), 294-302
- Helmholtz (1879), *Wiss. Abhandl. physic. tech. Reichsanstalt I*, 925, 186.
- Henry, P., et Bourlange, S. (1999), Smectite and fluid budget at Nankai ODP sites derived from cation exchange capacity, *Earth and Planetary Science Letters*, 219, 129-145.
- Horseman, S. T., Higgo, J. J., Alexander, J., Harrington, J. F. (1996), Water, Gas and solute movement through argillaceous media, *Rapport NEA CC-96/1*.
- Hunter, R. J. (1981), *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, New York.
- Katchalsky, A., Curran, P. F. (1965), *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard Univ. Press, Cambridge, MA, 248.
- Keijzer, Th. J. S., et Loch, J. P. G. (2001), Chemical osmosis in compacted dredging sludge, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1045-1055.
- Kemper, W. D., Rollins, J.B. (1966), Osmotic efficiency coefficients across compacted clays, *Soil Science Society American Proc.*, 30, 529-534.
- Kim, H.T., Suk, T. W., Parks, S.H., et Lee, C. S. (1993), Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density, *Waste Management*, 13, 303-308.
- Kobatake, Y., Takeguchi, N., Toyoshima, Y., Fujita, H. (1965), Studies of Membrane Phenomena. I. Membrane Potential, *Journal of Physical Chemistry*, 69, 3981-3988.
- Kocherginsky, N. M., et Stucki, J. W., (2001), Supported clay membrane: a new way to characterize water and ion transport in clays, *Advances in Environmental Research*, 5, 197-201.
- Koretsky, C. M., Sverjensky, D. A., Sahai, N. (1998), A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics, *American Journal of Science*, 298, 349-438.
- Kozaki, T., Sato, H., Sato, S., Ohashi, H. (1999), Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, *Eng. Geol.*, 54, 223-230.

- Kulik, D. A., Aja, S. U., Sinitsyn, V. A., Wood, S. A. (2000), Acid—base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated Marblehead illite: II. a multisite—surface complexation modeling, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(2), 195-213.
- Lakshminarayanaiah, N. (1969), *Transport Phenomena in Membranes*, Academic Press, New York.
- Leroy, P., et Revil, A. (2004), A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 371-380.
- Leroy, P., Revil, A., et Coelho, D. (2005), Diffusion of ionic species in bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Li, Y., et Gregory, S. (1974), Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 38, 703-714.
- Loret, B., Gajo, A., et Simoes, F. M. F. (2004), A note on the dissipation due to generalized diffusion with electro-chemo-mechanical couplings in heteroionic clays, *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 23(5), 763-782.
- Malusis, M. A., Shackelford, C. D., Olsen, H. W. (2001), A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils, *ASTM Geotechn. Test. J.*, 24(3), 229-242.
- Malusis, M. A., et Shackelford, C. D. (2002a), Chemico-osmotic efficiency of a geosynthetic clay liner, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 128, (2), 97-106.
- Malusis, M. A., et Shackelford, C. D. (2002b), Theory for reactive solute transport through clay membrane barriers, *Journal of Contaminant Hydrology*, 59, 291-316.
- Malusis, M. A., Shackelford, C. D., et Olsen, H. W. (2003), Flow and transport through clay membrane barriers, *Engineering Geology*, 70(3-4), 235-248.
- Mammar, N., Rosanne, M., Prunet-Foch, B., Thovert J.-F., Tevissen, E., Adler, P. M. (2001), Transport properties of compact clays. I. Conductivity and permeability, *Journal of Colloid and Interface Science*, 240, 498-508.
- Marino, S., Shapiro, M., Adler, P. M. (2001), Coupled Transports in Heterogeneous Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 391-419.
- Mathieu, Y., et Velde, B. (1989), Identification of thermal anomalies using clay mineral composition, *Clay minerals*, 24, 591-602.
- Melkior, T. (2002), Etude méthodologique de la diffusion de cations alcalins à travers des argilites du Callovo-Oxfordien, rapport CEA C RP 3CEA 02-001

- Melkior, T., Mourzagh, D., Yahiaoui, S., Thoby, D., Alberto, J. C., Brouard, C., Michau, N. (2004), Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species, *Applied Clay Science*, 26, 99-107.
- Mendelson, K. S., Cohen, M. H. (1982), The effect of grain anisotropy on the electrical-properties of sedimentary rocks, *Geophysics*, 47(2), 257-263.
- Meyer, K. H., et Sievers, J.-F. (1936), La perméabilité des membranes I. Théorie de la perméabilité ionique, *Helvetica Chimica Acta*, 19, 649-665.
- Miller, D. G. (1966), Application of Irreversible Thermodynamics to Electrolyte Solutions. I. Determination of Ionic Transport Coefficients l_{ij} for Isothermal Vector Transport Processes in Binary Electrolyte Systems, *Journal of Physical Chemistry*, 70, 2639-2659.
- Mitchell, J. K. (1991), Conduction phenomena: From theory to geotechnical practice, *Geotechnique*, 41(3), 229-340.
- Mitchell, J. K., et Yeung, A. T. (1991), Electro-kinetic flow barriers in compacted clay, *Transpn Res.Rec.*, 1288, 1-9.
- Mitchell, J. K., (1993), *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley & Sons, New York, 437.
- Molera, M., Eriksen, T., et Jansson, M. (2003), Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities, *Applied Clay Science*, 23 (1-4) (2003) 69-76.
- Moore, W.J. (1978), *Physical Chemistry*, Longman, London.
- Morimoto, T., Kittara, S. (1973), Surface conductance of metal oxides in electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 44, 289-297..
- Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., Page, J. (2003), Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation, *Applied Geochemistry*, 18, 1517-1530.
- Moyne, C., et Murad, M. A. (2002), Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure, *International Journal of Solids and Structures*, 39, 6159-6190.
- Mueller-Vonmoos, M., Kahr, G. (1982), Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel, Nagra (NTB 83-12).
- Muurinen, A., Penttilä, Hiltunen, P., Uusheimo, K. (1989), Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 127, 743-748.
- Muurinen, A. (1994), Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite, VTT Publication No. 168, Espoo Technical Centre, Finland.

- Muurinen, A., Karnland, O., Lehtikainen, J. (2004), Ion concentration caused by an external solution into the porewater of compacted bentonite, *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, 119-127.
- Newman, J. (1967), Transport processes in electrolytic solutions, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 5, 87-136.
- Niemeijer, A. R., Spiers, C. J., et Bos, B. (2002), Compaction creep of quartz sand at 400–600°C: experimental evidence for dissolution-controlled pressure solution, *Earth and Planetary Science Letters*, 195(3-4), 261-275.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Wanner, H., Sato, H., Yui, M. (2001), An integrated sorption-diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite, *Journal of Contaminant Hydrology*, 47, 283-296.
- Olsen, H. W. (1962), Hydraulic flow through saturated clays, *Clays and Clay Minerals*, 9, 131-161.
- Olsen, H.W. (1969), Simultaneous fluxes of liquid and charge in saturated kaolinite, *Soil Science Society of America, Proceedings*, 33, 338-344.
- Onsager, L. (1931a), Reciprocal relations in irreversible process I, *Physical Review*, 2nd series, 37 (4) 405-426.
- Onsager, L. (1931b), Reciprocal relations in irreversible process II, *Physical Review*, 2nd series, 38 (12) 2265-2279.
- Oscarson, D.W. (1994), Surface Diffusion: Is it an Important Transport Mechanism in Compacted Clays?, *Clays and Clay Minerals*, 42, 534-543.
- Overbeek, J. T. G. (1952), Electrochemistry of the double layer, In: *Colloid Science*, volume 1: irreversible systems, Ed: H. R. KRUYT, Elsevier, Amsterdam, 115-193.
- Penny, W. D., Trujillo-Barreto, N. J., et Friston, K. J. (2005), Bayesian fMRI time series analysis with spatial priors, *NeuroImage*, 24(2), 350-362.
- Pocachard, J., Duding, B., Beaudoin, G., Launay, M., Thoby, D., Mourzagh, D. (1997), Coefficient de diffusion et de perméation d'eau à travers 8 échantillons du site Meuse – Forage EST 104. Rapport ANDRA n° D.RP.3CEA.97.004.
- Pocachard, J., Mourzagh, D., Melkior, T., Alberto, J. C., Barthès, V., Thoby, D., Abdelkader, D., Dubing, B., Andre, C., Marmier, N. (2000), Etude méthodologique de l'influence d'additif et de l'influence du degré de compaction sur les propriétés de la barrière ouvragée de type argile gonflante, Rapport C RP 3CEA 00-005.
- Pride, S. (1994), Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Physical Review B*, 50, 15678-15696.

- Prigogine, I. (1968), Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles, Trad. J. Chanu, Monographie Dunod.
- Rabideau, A., Khandelwal, A. (1998), Boundary conditions for modeling transport in vertical barriers, *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, 124(11), 1135-1139.
- Revil, A. (1995), Conductivité électrique et potentiel spontané dans les milieux poreux: de la théorie à l'analyse des mesures en forage, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Revil, A., Cathles, L. M., et Losh, S. (1998a), Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications, *Journal of Geophysical Research*, 103 (B10), 23925-23936.
- Revil, A., et P. W. J. Glover (1998b), Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays, *Geophysical Research Letters*, 25 (5), 691-694.
- Revil, A. (1999a), Ionic Diffusivity, Electrical Conductivity, Membrane and Thermoelectric Potentials in Colloids and Granular Porous Media: A Unified Model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 503-522.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L. M., et Manhardt, P. D. (1999b), Streaming potential in porous media. 2. Theory and application to geothermal systems, *Journal of Geophysical Research*, 104, 20023-20048.
- Revil, A., et Leroy, P. (2001), Hydroelectric coupling in a Clayey Material, *Geophysical Research Letters*, 28 (8), 1643-1646.
- Revil, A., et Hermitte, D. (2002), Electrical properties of zeolitized volcanoclastic materials, *Journal of Geophysical Research*, 107, B8, 10.1029/2001JB000599.
- Revil, A., et Leroy, P. (2004), Constitutive equations for ionic transport in porous shales, *Journal of Geophysical Research*, 109, B03208, doi:10.1029/2003JB002755.
- Revil, A., Leroy, P., et Titov, K. (2005), Characterization of transport properties of argillaceous sediments: Application to the Callovo-Oxfordian argillite, *Journal of Geophysical Research*, 110, B06202, doi:10.1029/2004JB003442.
- Robinson, K., et Levine, S. (1973), *J. Electroanal. Chem.*, 47, 395.
- Rosanne, M., Mammar, N., Koudina, N., Prunet-Foch, B., Thovert, J.-F., Tevissen, E., et Adler, P. M (2003a), Transport properties of compact clays II. Diffusion, *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 195-203.
- Rosanne, M., Paszkuta, M., Tevissen, E., et Adler, P. M. (2003b), Thermodiffusion in compact clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 194-203.
- Sammartino, S. (2001), Construction d'un modèle conceptuel de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure, Rapport Andra n° D.RP.0ERM.01.018.

- Sammartino, S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J.-C., Tevissen, E. (2003), Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)-implications on ionic species diffusion and rock sorption capability, *Applied Clay Science*, 23, 157-166.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N. (1992), Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 29(9), 873-882.
- Sato, H., Yui, M., Yoshikawa, H. (1995), Diffusion behaviour for Se and Zr in sodium-bentonite. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, 269-276.
- Sato, H., et Miyamoto, S. (2004), Diffusion behaviour of selenite and hydroselenide in compacted bentonite, *Applied Clay Science*, 26(1-4), 47-55.
- Sauzéat, E., Villiéras, F., François, M., Pelletier, M., Barrès, O., Yvon, J., Guillaume, D., Dubessy, J., Pfeiffert, C., Ruck, R., et Cathelineau, M. (2000), Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80, *Groupe Argile*, 33.
- Shackelford, C. D. (1988), Diffusion as a transport process in fine-grained barrier materials, *Geotechnical News (Bon?)*, 6(2), 24-27.
- Smits, L. J. M. (1968), SP log interpretation in shaly sands, *SPE J. Trans., AIME* 243, 123-136.
- Smoluchowski (1903), *M. Krak. Anz.*, (pp.182).
- Sondi, I., Biscan, J., et Pravdic, V. (1996), Electrokinetics of Pure Clay Minerals Revisited, *Journal of Colloid and Interface Science*, 178, 514-522.
- Sposito, G. (1984), *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, New York.
- Sposito, G., Skipper, N. T., Sutton, R., Park, S., Soper, A. K., (1999), Surface geochemistry of the clay minerals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3358-3364.
- Stadler, M., et Schindler, P. W. (1993), Modeling of hydrogen(+) ion and copper(2+) ion adsorption on calcium-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 41, 288-296.
- Stern, O. (1924), Zur Theorie der Electrolytischen Doppelschicht, *Z. Elektrochem.*, 30, 508-522.
- Tamura, H., Mita, K., Tanaka, A., Ito, M. (2001), Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 202-207.
- Thomas, E. C. (1976), The Determination of Q_v From Membrane Potential Measurements on Shaly Sands, *Journal of Petroleum Technology*, 1087-1096.

- Torikai, Y., Sato, S., Ohashi, H. (1996), Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite, *Nuclear technology*, 115, 73-80.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinssignon, C., Charlet, L. (2004), The titration of clay minerals. Part I. Discontinuous backtitration technique combined to CEC measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1), 228-237.
- Truc, O., Ollivier, J. P., Nilsson, L. O (2000), Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test - *MsDiff* code, *Cement and Concrete Research* 30, 1581-1592.
- Van Brakel, J., et Heertjes, P. M. (1974), Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity, and a constrictivity factor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17, 1093-1103.
- Van Olphen, H. (1977), *An introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd edition, Wiley interscience, New York, 318.
- Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P., Karnland, O. (1994), A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel, SKB-TR-94-26.
- Waxman, M. H., et Smits, L. J. M. (1968), Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *Soc. Petroleum Engineers Journal*, 243, 107-122.
- Yeung, A. T., et Mitchell (1993), J. K., Coupled fluid, electrical and chemical flows in soil, *Géotechnique*, 43 (1), 121-134.
- Yeung, A. T. (1994), Effects of electro-kinetic coupling on the measurement of hydraulic conductivity, In: Daniel, D. E, Trautwein, S. J. (Eds.), *Hydraulic Conductivity and Waste Contaminant Transport in Soils*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 569-585.

Liste des figures

Chapitre 1

Fig. 1.1 – Représentation des différentes couches constituant la formation géologique située dans le bassin parisien aux alentours du site du laboratoire souterrain de Bure

Fig. 1.2 – Variations lithologique et minéralogique verticales du Callovo-Oxfordien

Fig. 1.3 – Représentation schématisée du réseau poreux de l'argilite du Callovo-Oxfordien

Fig. 1.4 – Schéma de principe d'une architecture de stockage

Fig. 1.5 – Schéma d'une alvéole de stockage de déchets B

Chapitre 2

Fig. 2.1 – Potentiel de jonction de fluides généré par un gradient de salinité entre deux électrolytes dilués séparés par une membrane poreuse

Fig. 2.2 – Modèle de triple couche électrique

Fig. 2.3 – Rapport de la constrictivité δ et du carré de la tortuosité τ en fonction de la porosité totale pour une bentonite sodique

Fig. 2.4 – Facteur de formation électrique en fonction de la porosité totale pour une bentonite sodique

Fig. 2.5 – Représentation du dispositif expérimental de "through-diffusion"

Fig. 2.6 – Flux de l'espèce migrante dans le réservoir aval

Fig. 2.7 – Isotherme non linéaire avec 2 sites d'adsorption à la surface du minéral

Fig. 2.8 – Représentation du milieu poreux argileux situé entre deux réservoirs lors de la diffusion du sel

Fig. 2.9 – Coefficient d'électrodifusion effectif du sel en fonction de la salinité moyenne (moyenne arithmétique) de l'eau porale d'une bentonite sodique

Fig. 2.10 – Coefficient d'électrodifusion effectif du sel en fonction de la salinité du réservoir fictif

Chapitre 3

Fig. 3.1 – Constitution des feuillets élémentaires des argiles

Fig. 3.2 – Sites de surface aluminols, $>\text{Al-OH}$, et silanols, $>\text{Si-OH}$, en bordure de feuillet pour une kaolinite, et sites de surface silanols pour une smectite

Fig. 3.3 – Variation du potentiel électrique en fonction de la distance solide/solution x dans le modèle de triple couche électrique

Chapitre 5

Fig. 5.1 – Argilite perturbée par un gradient de salinité entre deux réservoirs

Fig. 5.2 – Phénomène d'électrofiltration dans la triple couche électrique

Fig. 5.3 – Argilite perturbée par un gradient de pression fluide entre deux réservoirs

Chapitre 6

Fig. 6.1 – Différence de pression osmotique π engendrant un flux osmotique \mathbf{J}_π de sens opposé au flux diffusif \mathbf{J}_d

Fig. 6.2 – Coefficient de diffusion effectif du chlore 36 en fonction de la masse volumique sèche pour deux forces ioniques (bentonite MX-80)

Fig. 6.3 – Coefficient de diffusion effectif du chlore 36 en fonction de la porosité effective pour deux forces ioniques (bentonite MX-80)

Annexe 1

Fig. A.1 – Profils de concentration des cations et anions monovalents dans la couche diffuse